



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**TIŠTĚNÝ UV SENZOR NA BÁZI
FOTOELEKTROCHEMICKÉHO ČLÁNKU**

PRINTED UV SENOR BASED ON PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Monika Vičarová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1372/2018
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Monika Vičarová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název diplomové práce:

Tištěný UV senzor na bázi fotoelektrochemického článku

Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o senzorických aplikacích TiO₂ fotoanod
2. Navrhněte a optimalizujte kapalně formulace pro depozice planárních fotoelektrochemických článků
3. Připravte planární fotoelektrochemické články technikami materiálového tisku
4. Prostudujte vlastnosti připravených článků a prověřte jejich využitelnost jako senzorů UV ozáření

Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Monika Vičarová
student(ka)

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá konstrukcí fotoelektrochemického článku, sloužícího k detekci ultrafialového záření prostřednictvím generovaného fotoproudu v závislosti na intenzitě dopadajícího záření. Zhotovení článku je založeno na uhlíkovém elektrodovém systému se senzorickou vrstvou oxidu titaničitého a na UV-tvrditelném elektrolytu. Pro depozici jednotlivých vrstev byly využity tiskové techniky jako sítotisk, inkoustový tisk a tamponový tisk. Uhlíkové elektrody se senzorickou vrstvou byly studovány prostřednictvím profilometrické analýzy, optické mikroskopie a čtyřbodové sondy. Viskozita kapalné formulace nevytvrzeného elektrolytu byla charakterizována reometrickým měřením. Fotoelektrochemické vlastnosti připraveného článku pro využitelnost jako UV senzoru byly zkoumány cyklickou voltametří a chronoampérometří.

KLÍČOVÁ SLOVA

oxid titaničitý, UV senzor, fotoelektrochemický článek, materiálový tisk

ABSTRACT

This thesis deals with the construction of a photoelectrochemical cell, which is used for detection of ultraviolet radiation by means of generated photocurrent in dependence on the intensity of incident radiation. The cell construction is based on a carbon electrode system with a titanium dioxide sensory layer and a UV curable electrolyte. Printing techniques such as screen printing, inkjet printing and pad printing were used to deposit individual layers. Carbon electrodes with sensory layer were studied through profilometric analysis, optical microscopy, and four-point probes. The viscosity of the liquid formulation of uncured electrolyte was characterized by rheometric measurement. Photoelectrochemical properties of the prepared cell for use as a UV sensor were investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry.

KEYWORDS

titanium dioxide, UV sensor, photoelectrochemical cell, material printing

VIČAROVÁ, Monika. *Tištěný UV senzor na bázi fotoelektrochemického článku*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116358>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Touto cestou bych chtěla především poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu doc. Ing. Petru Dzikovi, Ph.D. za odborné vedení, trpělivost, vstřícnost a podnětné návrhy při psaní této diplomové práce. Dále také děkuji své rodině a přátelům za podporu po dobu celého studia.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Oxid titaničitý	8
2.1.1	Fotokatalytické vlastnosti TiO_2	8
2.1.2	Elektrochemické vlastnosti TiO_2	9
2.2	Imobilizace tenkých vrstev	10
2.2.1	Materiálový tisk	10
2.2.2	Použité tiskové techniky	11
2.3	Současný stav řešené problematiky	14
2.3.1	Kov-polovodič-kov (MSM) struktury	14
2.3.2	Schottkyho UV senzory	16
2.3.3	UV senzory založené na fotovodivostním principu	16
2.3.4	UV senzory založené na objemovém heteropřechodu	16
2.3.5	UV senzory založené na fotoelektrochemickém článku	17
2.4	Použité analytické metody	18
2.4.1	Elektroanalytické metody.....	18
2.4.2	Optická (světelná) mikroskopie	19
2.4.3	Kontaktní profilometrie.....	19
2.4.4	Čtyřbodová sonda.....	19
2.4.5	Reometrie	20
3	Cíl Práce	21
4	Experimentální část.....	22
4.1	Chemikálie a použítá zařízení	22
4.1.1	Chemikálie	22
4.1.2	Přístroje a příslušenství	22
4.1.3	Software	23
4.2	Uhlíkové elektrody.....	23
4.3	Nanočásticová suspenze a senzorická vrstva	24
4.3.1	Inkoustový tisk	24
4.3.2	Tamponový tisk.....	25
4.4	Elektrolyt.....	25
4.4.1	Příprava modifikovaného poly(vinyl alkoholu)	26
4.4.2	Příprava a nanesení elektrolytu	26
4.5	Fotoelektrochemické měření.....	27
4.6	Charakterizace vrstev	28

5	Výsledky a diskuze	30
5.1	Studium uhlíkových elektrod	30
5.2	Studium senzorické vrstvy	32
5.3	Studium elektrolytu	33
5.4	Kalibrace UV senzoru	35
5.5	UV senzory s různou citlivostí.....	37
5.6	Optimalizace UV senzoru pro výrobu ve větším měřítku	41
6	Závěr	45
7	Použitá literatura	46
8	Seznam použitých zkratek a symbolů.....	49

1 ÚVOD

Ultrafialová část elektromagnetického záření je často využívána jak ve vojenských, tak i v civilních aplikacích a našla své uplatnění v astronomii, při vesmírné komunikaci, biologickém výzkumu, detekci požáru i při paměťovém ukládání. Nadměrné vystavení ultrafialovým zářením je však škodlivé a způsobuje nepříznivé účinky na naše zdraví jako je předčasné stárnutí, rakovina kůže, šedý zákal očí a jiné.

Rostoucí poptávka po monitorování expozice UV zářením podnítila výzkum různých typů UV detektorů. Důležitými faktory UV senzoru je především stabilita, vysoká účinnost, netoxičnost a cenová dostupnost. Všechny tyto faktory splňují fotodetektory založené na oxidu titaničitém, polovodiči s šířkou zakázaného pásu 3,2 eV [1].

Oxid titaničitý díky svým fotokatalytickým a elektrochemickým vlastnostem má schopnost generovat fotoproud při expozici ultrafialovým zářením, což lze využít kromě UV senzorů i v aplikacích jako jsou solární články, biosenzory nebo při odbourávání nečistot. Pro tyto aplikace je nutné polovodič imobilizovat na elektricky vodivý substrát, čímž je získána fotoanoda umožňující fyzické oddělení oxidačních a redukčních dějů. Dalšími nutnými podmínkami je přítomnost protielektrody a uzavření elektrického obvodu elektrolytem, čímž vznikne kompletní fotoelektrochemický článek [2].

Při výrobě elektronických a fotonických zařízení se v posledních letech čím dál více využívá materiálový tisk díky vysoké produktivitě, opakovatelnosti, přesnosti, malé spotřebě drahých funkčních kapalin, eliminaci vakuových technik a minimalizaci počtu na sobě ležících vrstev [3].

Tato práce se zabývá konstrukcí planárního fotoelektrochemického článku, obsahujícího senzorickou vrstvu oxidu titaničitého a sloužícího k detekci ultrafialového záření prostřednictvím generovaného fotoproudu. Jednotlivé vrstvy planárního senzoru byly tištěny technikami materiálového tisku.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Oxid titaničitý

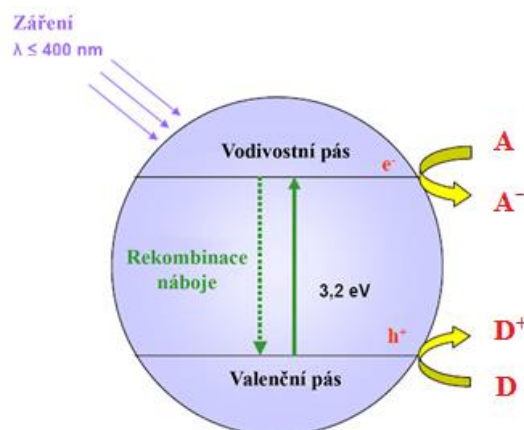
Oxid titaničitý je netoxický polovodič typu N s širokým zakázaným pásem. Běžně se využívá jako bílý pigment. V přírodě se vyskytuje zejména ve třech polymorfních modifikacích, z nichž nejstabilnější je rutil. Anatas a brookit v něj přecházejí zahříváním. TiO_2 má jedinečné vlastnosti a vyniká svojí chemickou stabilitou. Pokud je vystaven slunečnímu záření lze jej využít jako fotokatalyzátor. Potenciál díry ve valenčním pásu TiO_2 je dostatečně nízký, aby oxidoval většinu organických sloučenin, což umožňuje jeho široké využití při čištění vody, vzduchu a při aplikacích zaměřených na samočistící povrchy. Díky vlastnostem jako je vysoká hodnota indexu lomu a dobrá průhlednost tenkých vrstev jsou tenké filmy oxidu titaničitého široce používány jako antireflexní povlaky v optice a fotovoltice [4].

2.1.1 Fotokatalytické vlastnosti TiO_2

Fotokatalytické reakce patří mezi heterogenní fotochemické procesy probíhající na povrchu polovodičů. Pojem fotokatalýza vznikl kombinací slov fotochemie a katalýza a zahrnuje světlo a katalyzátor, které jsou nezbytné pro průběh nebo zrychlení chemické transformace. Fotokatalýzu lze také definovat jako zrychlení fotoreakce přítomným katalyzátorem, kdy katalyzátor může zrychlovat fotoreakci interakcí se substrátem nebo excitovaným stavem nebo se základním fotoproduktem.

V polovodiči jsou energetické hladiny elektronů a tyto hladiny jsou seskupeny do energetických pásmů, které jsou zobrazené na Obr. 1. Nejvyšší, elektrony zaplněný energetický pás, se nazývá valenční pás a nejnižší neobsazený, je pás vodivostní. Nejdůležitějším parametrem polovodičů je šířka zakázaného pásu, která udává energetický rozdíl mezi hranami vodivostního a valenčního pásu a určuje povahu tuhé látky. Polovodiče mají šířku zakázaného pásu v rozmezí 0,5–3,2 eV. Pokud tato šířka významně přesahuje velikost 3,2 eV, jedná se o izolanty [5].

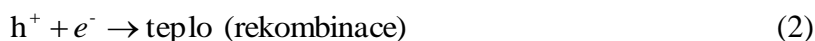
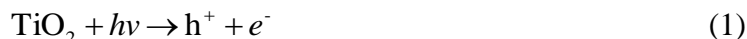
Fotokatalytický mechanismus je zahájen absorpcí fotonu s energií vyšší či rovnou energii zakázaného pásu fotokatalyzátoru a to vede k tvorbě páru elektron-díra. Elektron (e^-) z valenčního pásu přejde do vodivostního pásu a zároveň se ve valenčním pásu generuje díra (h^+), dochází tedy k separaci náboje. V nepřítomnosti vhodných akceptorů se excitované elektrony a díry rekombinují a během několika nanosekund se přebytečná energie uvolňuje ve formě tepla. Druhou možností je, že elektrony a díry reagují s přítomnými donory, akceptory nebo povrchovými defekty, čímž se zabrání rekombinaci a může proběhnout redoxní reakce. Redukce probíhá jen tehdy, je-li energie na spodním okraji valenčního pásu větší než redukční potenciál redukovaných částic (A/A^-), zatímco oxidace proběhne tehdy, bude-li horní okraj valenčního pásu nižší, než energie oxidačního potenciálu oxidovaných částic (D/D^+).



Obr. 1: Zjednodušený diagram heterogenního fotokatalytického procesu probíhajícího na ozářeném polovodiči TiO_2 [3]

Z velkého množství známých polovodičů vyhovuje nejlépe pro fotokatalytické reakce právě oxid titaničitý a to díky poloze energetických pásů a dobré fotoelektrochemické stabilizaci ve vodném roztoku. Na fotokatalytický rozklad se nejčastěji používá modifikace anatas se zakázaným pásem 3,2 eV, která efektivně využívá ke své aktivaci ultrafialové záření o vlnové délce přibližně 365 nm [5] [6].

Při popisu fotokatalytické reakce na povrchu oxidu titaničitého lze vycházet z následujících rovnic [2]:

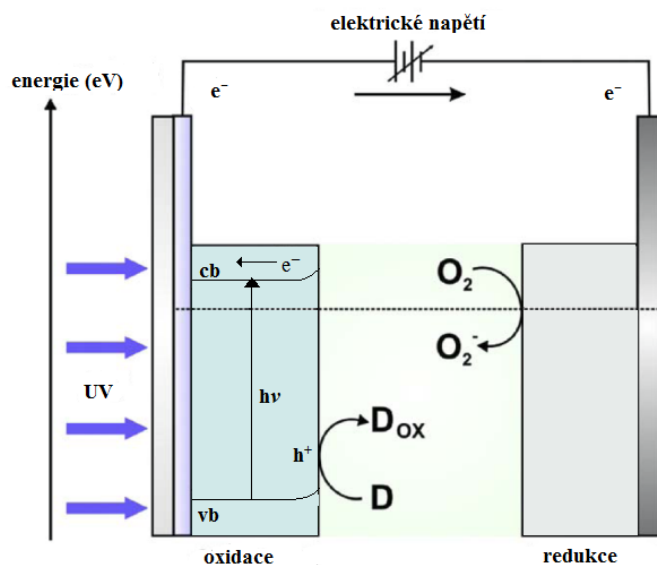


Jak už bylo řečeno, při absorpci fotonu dojde ke generaci nosičů náboje elektron-díra. Pokud nedojde k rekombinaci, mohou elektrony a díry reagovat s přítomnými látkami na povrchu katalyzátoru. Částice h^+ reagují buď přímo s částicí D, nebo nepřímo přes tvorbu hydroxylového radikálu OH^\bullet . Látka D, přítomná v roztoku, je oxidována a podléhá tak degradačnímu procesu. Elektrony mohou reagovat s přítomným rozpuštěným kyslíkem za tvorby superoxidového radikálu $\bullet\text{O}_2^-$ [2].

2.1.2 Elektrochemické vlastnosti TiO_2

Rekombinace fotogenerovaných děr a elektronů je první a nejpravděpodobnější děj následující po excitaci a je zodpovědná za poměrně nízký kvantový výtěžek fotokatalytické reakce. Za použití elektrického napětí a ukotvením vrstvy oxidu titaničitého na elektricky vodivý substrát lze zvýšit separaci nábojů a tím i zvýšit kvantový výtěžek fotokatalýzy. Dalšími nutnými podmínkami je přítomnost protielektrody a uzavření elektrického obvodu elektrolytem, čímž vznikne fotoelektrochemický článek.

Absorpcí fotonu a vložením kladného potenciálu na pracovní fotoanodu s vrstvou TiO_2 dochází k extrakci fotogenerovaných elektronů z elektrolytu a k jejich přesunu vnějším obvodem na protielektrodu (katodu). Elektronové díry na fotoanodě oxidují přítomný elektrolyt a volné elektrony na protielektrodě redukují kyslík. Tento proces, kdy dochází k fotokatalýze za přítomnosti napětí, se nazývá elektrofotokatalýza. Schéma fotoelektrochemického článku s probíhajícími ději je znázorněno na Obr. 2 [2].



Obr. 2: Schéma fotoelektrochemického článku s použitím imobilizovaného polovodiče na vodivém substrátu [2]

2.2 Imobilizace tenkých vrstev

Existuje celá řada metod nanášení tenkých vrstev suspenzí fotokatalyzátorů nebo roztoků jejich prekurzorů. Mnoho z nich lze použít i na tvorbu filmů oxidu titaničitého na vodivém nosiči pro vytvoření již zmiňované fotoanody. Mezi základní ovrstvovací techniky patří rotační nanášení (známé jako spin-coating), nanášení vytahováním z roztoku (dip-coating), válcové nanášení, štěrbinové nanášení či sprejování. Většina ovrstvovacích technik neumožňují vzorování, vytváří pouze souvislou vrstvu a vyznačují se vysokým podílem odpadu při nanášení. Z těchto zmíněných důvodů se ovrstvovací techniky často nahrazují tiskovými technikami, které minimalizují podíl odpadu a umožňují vytvářet nejrůznější motivy [3].

2.2.1 Materiálový tisk

Pojem materiálový tisk lze chápat jako nanášení funkčních materiálů tiskovými technikami. Tradiční inkoust/barva je nahrazen funkční kapalinou, jakou je například suspenze fotokatalyzátoru. Tiskové techniky se liší podle potřeby používat tiskovou formu a podle umístění prvků tiskové formy přenášející barvu či funkční materiál. Podle toho lze rozdělit tiskové techniky na techniky tisku z plochy (ofset), z výšky (flexotisk), z hloubky (hlubotisk a tamponový tisk) a průtisk (sítotisk). Všechny tyto zmíněné tiskové techniky se uplatňují v materiálovém tisku. Volba správné tiskové techniky záleží hlavně na viskozitě nanášeného

roztoku či suspenze. Pro vysoce viskózní kapaliny (pasty) se uplatňuje sítotisk, pro méně viskózní kapaliny flexotisk nebo piezoelektrický inkoustový tisk.

Mezi hlavní výhody tvorby tenkých vrstev prostřednictvím tiskových technik je vysoká produktivita, opakovatelnost, přesnost, možnost soutisku více vrstev a malá spotřeba drahých funkčních kapalin. Tiskové techniky umožňují tisknout tloušťky vrstev od 10 nm až do 100 μm . Nevýhodou tiskových strojů může být jejich vysoká pořizovací cena [3].

2.2.2 Použité tiskové techniky

2.2.2.1 Sítotisk

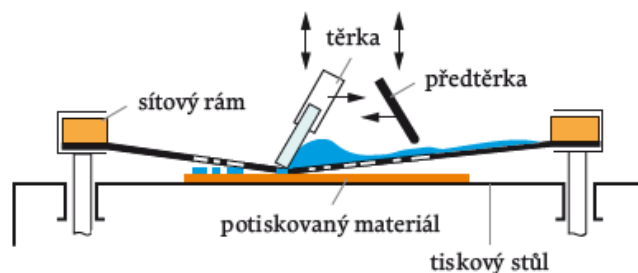
Sítotisk je průtisková technika využívající tiskovou formu vytvořenou z materiálu, který umožňuje protlačení inkoustu na potiskovaný materiál pouze v místech, kde má být vytvořen obraz. Sítotisk se využívá na potisk nejrůznějších předmětů, např. výlisků, optických disků, plastových obalů, hraček, palubních desek automobilů a keramiky. Speciální oblastí technického sítotisku je výroba plošných spojů v elektrotechnice. V textilním průmyslu se sítotisk používá pro potisk konfekce, triček a také k potisku pásů tkanin a textilií.

Tiskovou formu tvoří šablona na tiskovém sítu, které tvoří síťovina upnutá v pevném hliníkovém rámu. Síťovina je tkaná síť ze syntetických vláken nebo kovových drátů. Nejčastěji se používají síťoviny ze syntetických polyesterových nebo polyamidových vláken. Geometrie síťoviny limituje nejtenčí reprodukovatelnou linku a nejmenší velikost tiskových bodů. Dále určuje ostrost zobrazení tištěného motivu a tloušťku vrstvy tiskové barvy.

Šablona (tiskový obraz) se zhotovuje nejčastěji fotomechanickým kopírováním z filmové předlohy na světlocitlivou vrstvu. Postup zhotovení tiskové formy začíná nanesením světlocitlivé emulze na povrch síta. Ta vyplní oka síťoviny a vyrovná její strukturu. Následně se síto suší v tiskové poloze při maximální teplotě 40 °C. Při vyšší teplotě by mohlo dojít ke ztrátě fotocitlivosti. Na suchou světlocitlivou vrstvu se přiloží pozitivní fotografický film s tiskovým motivem a poté následuje osvit UV zářením, který způsobí vytvrzení světlocitlivé vrstvy a exponovaná místa vytvoří netisknouce prvky. Následným vyvoláním vodou dojde k vymytí nevytvrzeného materiálu v tisknoucích místech.

Na trhu se objevuje celá řada sítotiskových strojů. U strojů s rovinnou tiskovou formou (Obr. 3) je barva nalita na horní stranu tiskové formy, která se působením tlaku pružné těrky prohne, a v místě hrany těrky se dotkne potiskovaného materiálu. Barva se poté pohybem těrky protlačí na jeho povrch. Při zpětném chodu se těrka zvedne a předtěrka rozetře barvu po tiskové formě.

Levná a snadno zhotovitelná tisková forma činí tuto techniku velice atraktivní a v oblasti materiálového tisku má sítotisk nezastupitelný význam [3] [7].



Obr. 3: Schéma sítotiskového stroje s rovinnou tiskovou formou [7]

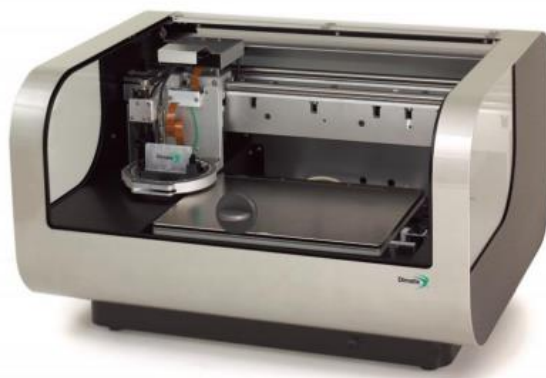
2.2.2.2 Inkoustový tisk

Inkoustový tisk, často označovaný jako inkjet, je přímá tisková technika, kdy tisk je vytvářen pomocí malých kapiček inkoustu, které jsou bezkontaktně přenášeny z tiskové hlavy na potiskované médium. Tisková hlava je tvořena řadou kanálů, do kterých je z jedné strany přiváděn inkoust, a na druhé straně jsou kanály zakončeny tryskami. Předností inkoustového tisku je absence tiskové formy a tím i zjednodušení předtiskové přípravy a snížení ceny.

Podle způsobu, jakým je inkoust předáván na potiskované médium, rozlišujeme jednotlivé technologie inkoustového tisku. První a starší technologií je kontinuální systém tvorby kapek. Tímto systémem se vytváří nepřetržitý proud velkého množství kapek inkoustu a vybrané kapky jsou vychýleny tak, aby dopadly na potiskované médium. Ostatní kapky jsou odváděny sběrným systémem zpět do zásobníku. Výhodou této technologie je vysoká rychlost tisku a tak je kontinuální inkoustový tisk používán především v zařízeních pro velkoformátový tisk. Druhým systémem inkoustových tiskáren je technologie drop-on-demand. Jak už napovídá anglický výraz, jsou kapky vytvářeny podle potřeby, tedy „na požádání“. Jednotlivé kapky inkoustu z tiskové hlavy jsou vypuzovány pouze tehdy, mají-li dopadnout na potiskované médium. Podle způsobu generování kapek inkoustu se rozlišuje tato technologie na tisk termální, elektrostatický a piezoelektrický.

Piezoelektrické systémy využívají pro generaci kapek piezoprvek a tzv. obrácený piezoelektrický jev. K tomuto jevu dochází u některých krystalických látek a jeho podstatou je, že se po přivedení elektrického napětí mění rozměr či tvar daného krystalu. Rozměrové změny piezokrystalu jsou mechanicky převedeny na objemové změny tiskového kanálu, tím dojde ke vzniku tlakových změn a k vypuzení inkoustu z trysky. Po odebrání napěťového impulzu se krystal vrací do původního tvaru [7] [8].

V oblasti materiálového tisku se setkáváme výhradně se zmíněným piezoelektrickým inkoustovým tiskem, který je využíván k tisku široké škály elektronických a optických zařízení. K tomu slouží i materiálová tiskárna Fujifilm Dimatix (Obr. 4), používající jednorázové piezoelektrické inkoustové cartridge a disponující 16 tryskami s vyhříváním až na teplotu 70°C. Umožňuje pracovat s opakovatelností 25 µm a tiskovým rozlišením 5080 dpi, tj. až 5 µm. Tiskárna je dále vybavena dvěma kamerami, které zprostředkovávají detailní kontrolu depozičního procesu [9].



Obr. 4: Materiálová tiskárna Fujifilm Dimatix sloužící k depozici vrstev metodou piezoelektrického inkjetového tisku [9]

2.2.2.3 Tamponový tisk

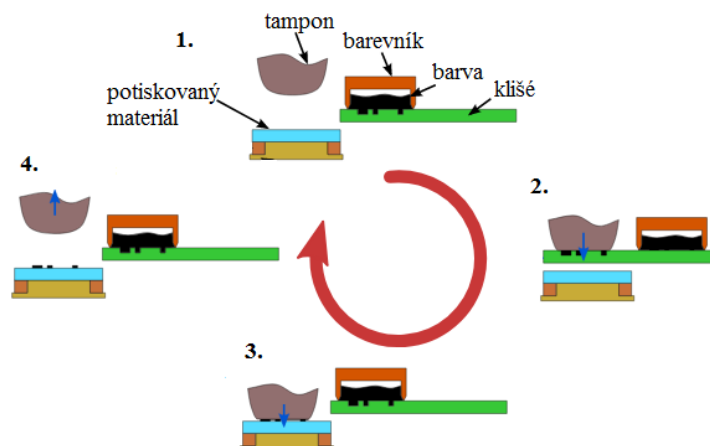
Tamponový tisk patří společně s hlubotiskem mezi tiskové techniky nepřímého tisku z hloubky a nachází uplatnění především při potisku reklamních předmětů, hraček, domácích potřeb, obalů potravin a kosmetiky. Hlavním rysem tohoto tisku je, že umožňuje potiskovat velké množství tvarově různorodých předmětů díky tvarové přizpůsobivosti silikonového tamponu.

Princip této techniky spočívá v tom, že se do vyhloubené tiskové formy, označované jako klišé, nanese pomocí barevníku tisková barva, která je následně pod tlakem přenesena z tiskových jamek na pružný tampon a z něj pak na potiskovaný předmět. Celý tiskový proces probíhá v několika cyklicky se opakujících krocích, které jsou znázorněny na Obr. 5.

Ploché či válcové klišé může být vyrobeno z různých materiálů. V praxi nejvíce používaná jsou klišé fotopolymerní, zhotovená z tenké kovové destičky o tloušťce 0,3–0,4 mm. Na destičku je nanесena silná vrstva negativního fotopolymeru, do které je z pozitivní filmové předlohy nakopírován obrazový motiv. Poté nastávají dva osvity tiskového motivu. První osvit vytvrdí polymerací exponovaná místa, pak následuje druhý osvit, při kterém se na tiskovou formu nakopíruje síť kruhových bodů, tzv. technologický rastr.

Vyráběné tiskové tampony se mohou lišit tvrdostí, tvarem i velikostí. Například tvrdý tampon lépe přenáší barvu, umožňuje větší jemnost a brilantnost tisku a lze jej tedy využít pro tisk menších tiskových prvků. Měkčí tampony se naopak používají pro potisk velkých ploch a předmětů se strukturovaným povrchem.

I tiskové stroje pro tamponový tisk se vyrábějí v širokém a rozmanitém rozsahu. Stroje se liší stupněm automatizace, typem barevníku, počtem tištěných barev a dalšími konstrukčními prvky [7].



Obr. 5: Znáznornění cyklického procesu tamponového tisku [10]

2.3 Současný stav řešené problematiky

V současné době stále mezi polovodiči využívané pro konstrukci fotodetektorů převládá křemík. Zakázaný pás křemíku dosahuje 1,12 eV, vykazuje tedy odezvu na viditelné světlo a na záření v blízké infračervené oblasti. Pro detekci ultrafialového záření je nutné využít optické filtry, které zvyšují složitost a cenu těchto detektorů.

UV senzory na bázi GaN, ZnO, SiC, tedy senzory využívající polovodiče s širokým zakázaným pásem vykazují excelentní selektivitu pro vlnové délky, dobrý detekční výkon a stabilitu. Avšak i zde vysoká cena a složitost výrobního procesu brání jejich využití pro velkoobjemové komerční aplikace.

Slibným kandidátem pro UV detekci se stal oxid titaničitý, který vyniká svými fyzikálními, chemickými, optickými vlastnostmi a cenovou dostupností. V současné době existuje několik typů UV detektorů založených na TiO_2 . Patří sem struktury kov-polovodič-kov, Schottkyho fotodiody, fotovodiče, senzory založené na objemovém heteropřechodu a senzory na bázi fotoelektrochemického článku [11] [12] [13].

2.3.1 Kov-polovodič-kov (MSM) struktury

Nejvíce publikací zabývající se konstrukcí zařízení na bázi TiO_2 detekující ultrafialové záření využívá strukturu kov-polovodič-kov, tzv. MSM (metal-semiconductor-metal) struktury. Tyto struktury obsahují dva Schottkyho kontakty, tj. dvě kovové elektrody, které jsou deponovány na vrstvu polovodiče. Obvykle se využívají interdigitalní elektrodové struktury pro zvýšení aktivní plochy mezi kovem a dielektrikem, kde vzdálenost mezi „prsty“ může být v řádech mikrometrů. Na kovové elektrody se přivádí elektrické napětí a dopadem záření na polovodič dochází ke generaci nosičů náboje, které jsou shromažďovány na elektrodách a generují fotoproud [11] [13].

Autoři Kong a kol. [14] využili pro přípravu UV detektoru niklové interdigitální elektrody s tenkou vrstvou TiO_2 na křemíkovém substrátu. Pro přípravu vrstvy polovodiče byla použita metoda sol-gel. Tato metoda je založena na přípravě solu, který je vytvořen hydrolýzou a polymerizační reakcí organokovových prekurzorů. Polymerizací a ztrátou rozpouštědla dochází k přechodu kapalného solu na pevný gel a k rozkladu prekurzoru na oxid. Zde jako prekurzor byl použit tetrabutoxid titaničitý. Depozice tenkých vrstev polovodiče byla

provedena metodou spin-coating, která je velmi často spojována právě s metodou sol-gel. Vrstvy niklu byly nanесeny magnetronovým rozprašováním, kdy vzdálenost mezi jednotlivými prsty byla 20 μm . Odezva detektoru dosahovala až 889,6 A/W při ozáření UV zářením při vlnové délce 260 nm. Vysoké odezvy na záření jsou přisuzovány lepšímu zachycování fotogenerovaných děr na rozhraní kov-polovodič. Citlivost fotodetektoru lze vyjádřit pomocí rovnice [14]:

$$R = \frac{q\lambda\eta g}{hc}, \quad (7)$$

kde λ je vlnová délka dopadajícího záření, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla, q je elektronový náboj, η je kvantová účinnost a g je přírůstek fotoproudu, který lze vyjádřit rovnicí:

$$g = \frac{\tau\mu_n U}{L}, \quad (8)$$

kde τ je doba života děr, L je vzdálenost mezi elektrodami, U je aplikované napětí a μ_n je pohyblivost elektronů použitého polovodiče. Napětí, vzdálenost elektrod i pohyblivost elektronů jsou často voleny jako konstanty. Důležitou roli tedy ve velikosti nárůstu fotoproudu hraje doba života generovaných děr. Analýzou byla indikována přítomnost kyslíkových vakancí na povrchu TiO_2 , které jsou klíčové při zachytu fotogenerovaných děr. Lepším odchytém děr dochází obtížněji k rekombinaci nosičů náboje a tím je zajištěna jejich delší doba života a vyšší odezva na dopadající záření. U zmíněného článku dosahuje detektor vysoké odezvy na UV oblast, ale jeho doba odezvy v řádu desítek vteřin je příliš dlouhá [14] [15].

Autoři Xing a kol. [13] se zaměřují na detektor s rychlou odezvou fotoproudu na dopadající UV záření. Tenké epitaxní vrstvy TiO_2 byly připraveny vysokofrekvenčním magnetronovým naprašováním na LaAlO_3 krystal. Na polovodič byly poté deponovány stříbrné elektrody prostřednictvím vakuového napařování. Tento fotodetektor vykazoval maximální odezvu 3,63 A/W při 310 nm, ale doba vzniku odezvy při pulzním osvětlení se pohybovala v řádech nanosekund. V epitaxním filmu polovodiče je mnohem méně defektů a kyslíkových vakancí než na polykrystalických filmech. Doba života nosičů náboje je tedy kratší a odezva na pulzní UV laser rychlejší.

Autoři Wang a kol. [11] se zabývali porovnáním dvou typů UV detektorů. Struktura prvního detektoru byla na typické bázi kov-polovodič-kov, kdy jako polovodič byl opět použit oxid titaničitý a jako kov byly použity zlaté interdigitální elektrody. Druhý detektor se lišil přítomností izolačních vrstev AlO_x mezi polovodičem a kovem. U obou typů fotodetektorů byly zkoumány vlastnosti spojené s přenosem náboje a s odezvou proudu na dopadající záření. Bylo zjištěno, že přítomnost vrstvy izolantu v detektoru zvyšuje jeho citlivost, což je přisuzováno násobením nosičů náboje v důsledku ionizace v izolační vrstvě. Elektrony a díry generované ve vrstvě TiO_2 putují vlivem vysokého napětí ke zlatým elektrodám. Na rozhraní polovodiče a izolantu jsou nosiče náboje značně zrychleny a jejich vysoká kinetická energie způsobí v izolační vrstvě excitaci dalších elektronů a děr, čímž je způsoben ionizační proces. Nosiče náboje pokračují dále ke kovovým elektrodám, na kterých je sbírán větší počet nábojů a tím dochází i k vyšší generaci fotoproudu.

2.3.2 Schottkyho UV senzory

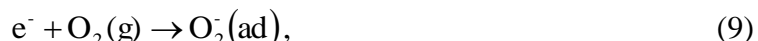
Základem Schottkyho UV detektoru je Schottkyho dioda, skládající se z kovové vrstvy a polovodiče. Kontaktem polovodiče a kovu s rozdílnou polohou Fermiho hladiny dochází ke vzniku Schottkyho bariéry. Vlivem vyrovnání mezí vzniká deformace vodivostního a valenčního pásu, která vede k vytvoření ochuzené zóny a vestavěného napětí [16].

Chinnamuthu a kol. [17] využili Schottkyho diodu ke konstrukci UV detektoru, kde jako kov použili stříbro a jako polovodič TiO_2 nanovlákná na křemíkovém substrátu. Nanostruktura TiO_2 na substrátu byla vytvořena metodou GLAD (glancing angle deposition). GLAD je technika přípravy nanostruktur využívající fyzikální proces depozice par kombinující rotaci substrátu a naklonění jeho roviny v požadovaném úhlu. Výsledné struktury jsou nakloněny ve směru toku dopadajících částic na substrát a mohou být tvarovány do různých morfologií. Porovnáním detektorů s nanostrukturou a s tenkým filmem TiO_2 , vykazovalo zařízení s nanostrukturou vyšší hodnoty účinnosti detekce v UV oblasti a také vyšších napětí při temné fázi. Příčinou vyššího napětí u nanostruktury je přítomnost defektů na povrchu, které umožňují větší rozptyl elektronů uvnitř polovodiče a tím je způsobena menší vodivost než u tenkého filmu. Nižší elektrická vodivost poté znamená vyšší napětí. Díky lepšímu rozptylu dopadajícího UV záření na nanočásticích dochází ke zvýšení jeho absorpce a tím i k zvýšení fotoproudu zařízení, a to až na dvojnásobné hodnoty v porovnání se zařízením bez nanostruktury [17] [18].

2.3.3 UV senzory založené na fotovodivostním principu

Fotovodivé UV detektory pracují na základě fotovodivého účinku, díky přítomnému polovodiči a dvou ohmických kontaktů. Při absorpci záření a generaci páru elektron-díra dochází ke změně elektrické vodivosti polovodiče, a tuto změnu detekuje vnější obvod [16].

Autoři Manga a kol. [19] se zaměřují na fotovodivostní zařízení založené na spojení grafenu a oxidu titaničitého. Hybridní vrstva grafen/ TiO_2 byla optimalizována pro inkoustový tisk. Grafen vyniká svojí unikátní strukturou a vysokou mobilitou nosičů náboje. Spojením s polovodičem přináší zajímavé možnosti v oblasti katalýzy a zmíněné fotodetekce. Kyslík adsorbovaný na TiO_2 přijímá elektrony z vodivostního pásu podle rovnice:



čímž se vytváří zóna s nízkou vodivostí a zvyšuje se bariéra mezi polovodičem a grafenem. Při dopadu UV záření jsou generované díry zachyceny ve struktuře TiO_2 a nepárové elektrony jsou sbírány grafenem, kdy množství elektronů odpovídá odezvě proudu. Tímto způsobem je zabráněno rychlé rekombinaci. Díky zachyceným dírám ve struktuře TiO_2 dochází ke ztrátě náboje adsorbovaného kyslíku, což zároveň vede ke zvýšení života nepárových elektronů.

2.3.4 UV senzory založené na objemovém heteropřechodu

Spojením organického polovodiče, polymeru a oxidu titaničitého může docházet ke konverzi světelné energie na elektrickou vlivem objemového heteropřechodu, což je rozhraní polovodivých materiálů s různými šířkami zakázaného pásu, kde jednotlivé materiály na úrovni krystalové mřížky na sebe plynule navazují. Objemový heteropřechod se již často využívá v optoelektrických součástkách a vysokofrekvenčních tranzistorech.

Zařízení pracující na principu objemového heteropřechodu obsahuje tenkou vrstvu donoru elektronů a tenkou vrstvu akceptoru elektronů. Tyto dvě vrstvy jsou uzavřeny mezi dvě elektrody. Uvolněné páry elektron-díra (excitony) vytvořené v donorové oblasti mohou difundovat k objemovému heteropřechodu. Zde dochází k rozdělení páru, protože díry zůstávají za přechodem a elektrony procházejí do akceptorové oblasti. Nosiče náboje jsou poté sbírány na elektrodách (díry na anodě a elektrony na katodě) a elektrický proud je přímo úměrný intenzitě dopadajícího záření [20].

Fotodetekční zařízení pracující na obdobném principu popisují autoři Han a kol. [21]. Připravili UV detektor založený na nanostruktuře TiO_2 a polymeru poly(9,9-dihexylfluorenu) (PFH). Hybridní vrstvy byly připraveny spojením hydrotermální metody s nanášecí metodou spin-coating. PFH vykazuje široké energetické pásmo a silnou UV absorpci a slouží jako donor a materiál pro přenos děr. TiO_2 slouží naopak jako akceptor elektronů a jako materiál pro jejich přenos. Nanostruktura TiO_2 zvyšuje povrch mezi materiály a přispívá tak k vyšší účinnosti při separaci náboje a k vyšší generaci proudu. Rychlá odezva detektoru je přisuzována mezifázové separaci excitonů.

Autoři Bai a kol. [22] se zmiňují o UV detektoru s dlouhodobou a tepelnou stabilitou, obsahující společně s TiO_2 organický polovodič spiro-OMeTAD. Molekuly se spiro centry vykazují tepelnou stabilitu a vynikající vlastnosti pro přenos nosičů náboje. Po dopadu záření dochází k excitaci v organickém polovodiči, elektrony se přenášejí přes TiO_2 na FTO elektrodu a díry jsou transportovány přes spiro-OMeTAD ke zlaté elektrodě.

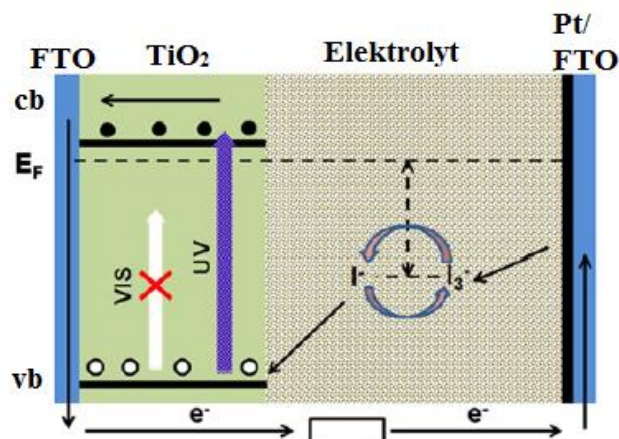
2.3.5 UV senzory založené na fotoelektrochemickém článku

Senzory na bázi fotoelektrochemického článku, pracující na principu uvedeném v kapitole 2.1.2, vynikají svojí snadnou výrobou a nízkými náklady. Detektory založené na MSM struktuře a Schottkyho diodě potřebují k funkci vysoké přiváděné napětí v rozmezí 5–30 V. Fotoelektrochemický článek může díky své struktuře disponovat vlastním napájením nebo vyžaduje pouze hnací napětí.

Autoři Cao a kol. [23] se zabývali UV senzorem na bázi vysoce orientované tyčinkovité nanostruktury TiO_2 . Pro sledování generovaného fotoproudu při expozici UV zářením bylo využito ampérometrické měření běžného tříelektrodeového elektrochemického článku v 0,5M vodném roztoku Na_2SO_4 při vkládaném napětí 0,1 V, kdy TiO_2 na FTO substrátu sloužil jako pracovní elektroda. Velikost fotoproudu je určována účinností přenosu fotogenerovaných děr na rozhraní TiO_2 /elektrolyt a na elektronové difúzi. Velký vliv na přenos náboje a generaci fotoproudu zde tedy měla velikost specifického povrchu nanostruktury TiO_2 .

UV detektory na bázi fotoelektrochemického článku často využívají stejnou strukturu jako barvivem senzibilizované články. Liší se pouze tím, že zde nedochází k sorpci molekul barviva do povrchu TiO_2 . Takovým typem senzoru (Obr. 6) se zabývají publikace [23] a [24]. Jelikož článek neobsahuje senzibilizované barvivo, reaguje zařízení pouze na UV složky slunečního spektra. UV fotony jsou absorbovány nanokrystaly TiO_2 na FTO substrátu. Fotogenerované díry migrují na rozhraní polovodič/elektrolyt, kde dochází k oxidaci elektronového donoru Γ . Elektrony z vodivostního pásu TiO_2 jsou transportovány přes strukturu polovodiče k anodovému kontaktu, k FTO substrátu. Oxidované redoxní ionty (I_3^-/Γ) difundují na katodu (FTO protielektrodu), kde jsou redukovány elektrony, které prošly vnějším obvodem [23].

Použití kapalného elektrolytu ve zmíněných fotoelektrochemických člancích není zcela ideální, co se týče dlouhodobého provozu článku či pohodlnosti při využití v praktických aplikacích. Autoři článku [25] zkonstruovali fotodetektor s elektrolytem na bázi tekutých krystalů. Tekuté krystaly vytvoří síť v sub-mikronovém měřítku a kapalný elektrolyt se zachytí uvnitř dutiny. Kromě toho umožňuje síť lépe zachytávat světlo, což má za následek zvýšenou účinnost detektoru.



Obr. 6: Schéma UV detektoru pracujícího na principu barvivem senzibilizovaného článku [24]

2.4 Použité analytické metody

2.4.1 Elektroanalytické metody

2.4.1.1 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je populární elektrochemická technika, při které se sleduje závislost proudu na potenciálu pracovní elektrody ponořené v elektrolytu. Běžně se používá pro zkoumání redukčních a oxidačních procesů a je nenahraditelná pro studium chemických reakcí iniciovaných elektronovým přenosem. Při této metodě postupně narůstá potenciál vkládaný na elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé (dopředný sken) a zpět do výchozího bodu (zpětný sken). Dopředný a zpětný sken tvoří jeden cyklus. Pokud je technika omezena jen na polovinu cyklu, hovoříme o lineární voltametii. Klíčovým rysem techniky je možnost při zpětném skenu reoxidovat či zredukovat produkt vzniklý během dopředného skenu. Ze separace píku, jejich tvarů, poměrů výšek a ze změn těchto parametrů s rychlostí skenu lze získat rozmanité informace o kinetice přenosu náboje [26].

Aparaturu pro cyklickou voltametrii tvoří elektrochemický článek, potenciostat, ampérmetr a systém pro sběr dat. Elektrochemický článek se skládá z pracovní elektrody a referentní (srovnávací) elektrody, případně ještě z třetí, pomocné elektrody a elektrolytu. Potenciál pracovní elektrody se mění lineárně s časem, zatímco referentní elektroda udržuje konstantní potenciál. Pomocná elektroda vede proud ze zdroje signálu k pracovní elektrodě. Účelem elektrolytického roztoku je poskytnout ionty na elektrody během oxidace a redukce [27].

Měření cyklické voltampérové charakteristiky bylo v práci použito pro stanovení fotoelektrochemických vlastností připraveného planárního fotoelektrochemického článku.

2.4.1.2 Chronoampérometrie

Chronoampérometrie je metoda měřící proud v závislosti na čase při vkládání konstantního potenciálu. Hodnota vkládaného potenciálu je zpravidla volena tak, aby elektrodou procházel limitní proud. Jedná se o speciální případ voltametrie, proto lze u této techniky použít stejnou instrumentaci jako v předcházející kapitole [28].

Díky chronoampérickým charakteristikám byly prostudovány fotoelektrochemické vlastnosti a byla provedena kalibrace zhotovených UV senzorů.

2.4.2 Optická (světelná) mikroskopie

Optická (světelná) mikroskopie je jednoduchá zobrazovací metoda, která nachází široké uplatnění v průmyslových a výzkumných laboratořích pro svou relativní nenáročnost a snadné ovládání. Optický mikroskop se skládá z osvětlovací části (zdroj světla, kondenzor, clona), mechanické části (podstavec, stojan a stolek s křížovým posunem) a optické části (objektiv a okulár).

Zvětšení světelného mikroskopu je omezeno vlnovou délkou viditelného záření. Umožňuje zvětšit obraz vzorku až tisíckrát a rozlišit detaily až na úrovni $0,2\ \mu\text{m}$. Pro kvalitní zobrazení preparátu je potřeba, aby jím procházelo světlo, které se dále soustředí na vzorek pomocí kondenzoru a při použití vhodné kombinace čoček se obraz zaostřuje na úroveň oka. Objektiv tvoří soustava čoček s velmi krátkou ohniskovou vzdáleností, která vytváří skutečný, převrácený a zvětšený obraz objektu, ten se promítá mezi ohnisko okuláru a okulár. Okulárem je pak tento obraz pozorován zdánlivě zvětšený [29].

Tato analytická metoda byla v práci využita pro studium a charakterizaci uhlíkového elektrodového systému se senzorickou vrstvou.

2.4.3 Kontaktní profilometrie

Profilometrie je měřící technika, jejímž cílem je získat povrchovou morfologii či drsnost povrchu materiálu. Existují dva typy profilometrů, kontaktní a optický. Kontaktní profilometr pracuje na principu přímého kontaktu přístrojového vybavení s měřeným objektem. Zařízení skenuje povrch vzorku pomocí hrotu, který je definovanou silou tlačěn k povrchu, a jeho výchylky jsou automaticky zaznamenávány. Tato technika poskytuje extrémní citlivost a vysoké rozlišení pro různé typy materiálů. Nevýhodou kontaktní metody je delší doba měření, jelikož hrot se musí fyzicky pohybovat po povrchu. Další nevýhodou je možná kontaminace hrotu a u některých vzorků může dokonce docházet i k jejich poškození [30] [31].

Kontaktní profilometrie byla využita pro stanovení tloušťky a charakterizaci tištěných uhlíkových elektrod.

2.4.4 Čtyřbodová sonda

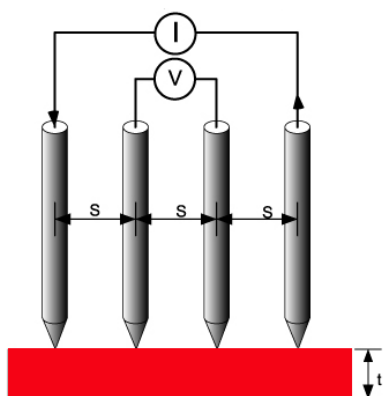
Čtyřbodová sonda je jednoduché zařízení pro měření odporu vodivých materiálů. Jejím základem jsou čtyři rovnoměrně rozmístěné měřící hroty, které jsou přitlačeny na měřenou vrstvu přes pružné zavěšení. Při měření je přiváděn mezi dva vnější hroty elektrický proud a mezi vnitřními hroty je měřeno napětí, které vzniklo na vzorku průchodem elektrického proudu. Schéma zařízení je uvedeno na Obr. 7.

Je-li vzdálenost s mezi jednotlivými hroty konstantní, tloušťka vodivého substrátu je menší než 40 % této vzdálenosti a okraje substrátu jsou více než čtyřnásobek vzdálenosti od měřicího bodu, pak pro měrný odpor platí vztah:

$$\rho = 4,53 \frac{U}{I} t = 4,53 R t, \quad (10)$$

kde U je napětí měřené voltmetrem, I je vkládaný elektrický proud, R je měřený odpor a t značí tloušťku příslušného vzorku [32] [33].

Za použití čtyřbodové sondy byly stanoveny hodnoty odporů a elektrická vodivost připravených uhlíkových elektrod.



Obr. 7: Schéma měření odporu čtyřbodovou sondou [33]

2.4.5 Reometrie

Matematickým vyjádřením tokových vlastností kapalin jsou reologické stavové rovnice, které zpravidla vyjadřují vztah mezi deformačním tečným napětím τ a deformací kapaliny. Grafickou podobou tohoto vyjádření jsou tokové křivky. Úkolem reometrie je experimentální stanovení závislosti mezi tečným napětím a gradientem rychlosti pro daný vzorek kapaliny, tzn. závislosti zdánlivé viskozity na tečném napětí nebo gradientu rychlosti. K měření viskozity se běžně používají průtokové, pádové a rotační viskozimetry, z nichž poslední typ umožňuje dostatečně charakterizovat tokovou křivku nenewtonských kapalin.

U rotačních viskozimetrů (reometrů) je vzorek podrobován smyku mezi dvěma definovanými plochami, z nichž jedna vykonává otáčivý pohyb. Nejběžnější typ rotačního viskozimetru je se dvěma souosými válci, mezi kterými je měrná kapalina. Jeden z válců se uvede do rotačního pohybu stálou úhlovou rychlostí ω a registruje se moment síly M působící na druhý válec. Dynamickou viskozitu lze poté stanovit podle vztahu:

$$\eta = A \frac{M}{\omega}, \quad (11)$$

kde A je přístrojová konstanta. Rovnice byla odvozena za předpokladu stabilního laminárního toku ve štěrbině a při zanedbání koncových a hranových efektů. Rotačním viskozimetrem lze také určovat viskozitu tím způsobem, že vnitřní válec koná torzní kmity uvnitř stojícího vnějšího válce. Viskozita se poté určí měřením útlumu kmitů kmitajícího válce [34].

Pomocí reometrického měření na rotačním viskozimetru byla stanovena dynamická viskozita připraveného roztoku elektrolytu.

3 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je prostudování současného stavu poznání o senzorických vlastnostech fotoanod oxidu titaničitého a na základě toho navrhnutí kapalných formulací pro depozici planárních fotoelektrochemických článků. Podle vlastností a chování kapalných formulací je žádoucí zvolit vhodnou techniku materiálového tisku a u připravených elektrochemických článků prostudovat jejich vlastnosti a využitelnost jako UV senzorů.

Zadání práce vzniklo na základě projektu zabývající se senzorem UV záření pro flexibilní elektronické systémy. V rámci projektu je cílem navrhnout senzor na bázi TiO_2 , který bude vykazovat reprodukovatelnou elektronickou odezvu v závislosti na intenzitě dopadajícího záření. Nutné je optimalizovat konstrukci planárního senzoru tak, aby bylo možné jednotlivé vrstvy tisknout dostupnými materiály a standardními tiskovými technikami. Dílčím úkolem projektu je připravit dvě verze senzorického systému lišící se citlivostí. První verze má být málo citlivá verze pro exteriér. Druhá verze má umožnit detekovat nízké hodnoty ozáření pro interiérové prostory, ve kterých je přítomnost UV záření nepřípustná.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Chemikálie a použítá zařízení

4.1.1 Chemikálie

- Uhlíková pasta, Henkel Loctite EDAG PF 407C
- Pretiox-PK-20, COC
- Dowanol PM (1-methoxy-2-propanol), Sigma Aldrich
- Ethanol absolutní, Penta
- Isobutanol, Penta
- Hexanol, Sigma Aldrich
- Poly(vinyl alkohol) typu 8-88, Sigma Aldrich
- Dimethylsulfoxid, Penta
- Glycidylmethylakrylát, Fluka
- Hydroxid draselný, Onex
- Methanol, Penta
- Aceton, Penta
- Destilovaná voda
- Irgacure 2959, Ciba
- Kyselina chloristá 60% roztok, Sigma Aldrich
- Glycerin bezvodý, Onex Chemie
- Isopropanol, Penta
- Plastisolový inkoust, Amex

4.1.2 Přístroje a příslušenství

- PET fólie 150 mikronů, Fatra
- Sítotiskový poloautomat, RokuPrint 05
- Polyesterová síťovina 90-48Y
- Třepačka Heidolph, Vibramax 100
- Skleněné mlecí kuličky, průměr 1 mm
- Automatické pipety Lasany
- Dimatix DMP-2831, FujifilmDimatixInc
- Analytická digitální váha, Sartorius Entris 224I – 1S
- Sušárna Venticell, MBT Medical Technology s.r.o
- Teploměr skleněný
- Injekční stříkačky
- Tyčový mixér, Braun
- Nylonový filtr
- Ultrazvuk P S02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25l Powersonic
- Míchačka magnetická s ohřevem MM-7, Lavat
- Zdroj UV – lampa Sylvania Lynx
- Zdroj napětí BaseTech BT-153 pro jednosměrný proud
- Lampa 80 BQL7, 248 W, Ultralight AG
- Radiometr Gigahertz-Optic X97 s čidlem pro měření UV 315–400 nm

- Míchadlo magnetické LabEgg
- Textilie bílá, 100 % bavlna
- Textilie bílá, 100 % polyester
- Textilie maskáč, bavlna + polyester
- Textilie khaki, bavlna + polyester
- Profilometr Bruker Dektak XT
- Čtyřbodová sonda Keythley 2100 6 ½ Digit Multimeter
- Rheometr TA Instrument AR-G2.
- Ruční stroj pro tamponový tisk Teca HM 101
- Notebook HP
- Mikroskop NikonEclipse E200
- Fotoaparát Nikon D5000
- Laboratorní sklo

4.1.3 Software

- Microsoft Office Word 2013
- VacharT (nekomerční produkt sestavený na FCH VUT Brno)
- OriginPro verze 7.5
- Camera Control Pro 2
- Dimatix Drop Manager
- Vision 64 (Bruker software)
- Rheology Advantage

4.2 Uhlíkové elektrody

Pro tisk uhlíkových elektrod byl použit sítotiskový poloautomat RokuPrint 05 a komerční sítotisková uhlíková pasta Henkel Loctite EDAG PF 407C. Arch elektrod byl natištěn na PET substrát podle topologie, kterou lze vidět na Obr. 8. Kratší varianta elektrod odpovídá rozměrům zadaným v rámci projektu. Delší varianta elektrod, která je využívána v této práci umožňuje jednoduché připojení krokosvorek při fotoelektrochemickém měření. Obě varianty mají na protilehlé straně zachovanou geometrii pro připojení k měřící aparatuře zadavatele.

Pro studium tloušťky uhlíkových vrstev byly opakovaným tiskem připraveny elektrody s jednou a se dvěma vrstvami uhlíku. Dalším substrátem pro uhlíkové elektrody (kromě PET fólie) byla zvolena textilie. Byly použity různé typy textilií jako je bavlna, polyester, khaki textilie či maskáčová textilie pro využití senzorů například ve vojenských aplikacích. První série vzorků byla natištěna přímo na zvolené tkaniny. Druhá série vzorků byla natištěna na textilií s PVC zátěrem. Pro zátěr byl použit plastisolový inkoust na bázi polyvinylchloridu. Uhlíkové elektrody byly opět natištěny za použití uhlíkové pasty a sítotiskové techniky.



Obr. 8: Topologie uhlíkových elektrod, delší varianta (horní řada) využívána v této práci, kratší varianta (dolní řada) odpovídá rozměrům zadaným v rámci projektu

4.3 Nanočásticová suspenze a senzorická vrstva

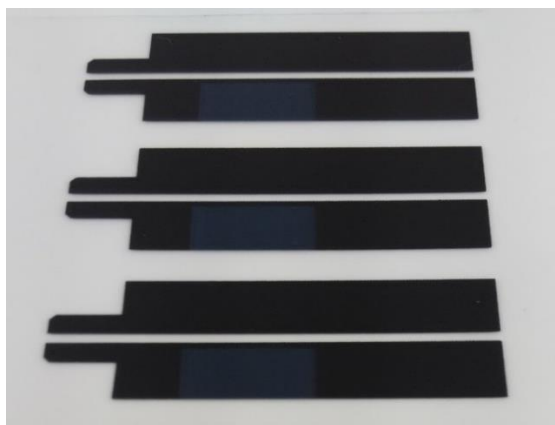
4.3.1 Inkoustový tisk

Pro tisk senzorické aktivní vrstvy oxidu titaničitého materiálovou tiskárnou Dimatix byla použita nanočásticová suspenze s označením E38-10DD. Tisková suspenze byla připravena smícháním 2 ml roztoku pojiva na organokřemičité bázi s 6 ml zásobní suspenze TiO_2 a 6 ml isobutanolu. Tato směs byla umístěna do 20ml vialky, do které byly přidány cca 3 lžičky skleněných mlecích kuliček o průměru 1 mm. Směs byla poté třepána na vibrační třepáče (nastavené na 900 kmitů za minutu) po dobu 24 hodin. Vlastní tisková formulace E38-10DD vznikla těsně před tiskem smícháním stejných objemů protřepané směsi a hexanolu, tedy smícháním 2 ml směsi a 2 ml hexanolu.

Zásobní roztok organokřemičitého pojiva byl připraven kolegou o koncentraci 20 % hm. v bezvodém ethanolu. Pojivo bylo syntetizováno kyselou hydrolýzou methyl-triethoxy-silikátu. Přesná struktura pojiva nebyla dosud uspokojivě objasněna, lze však předpokládat, že má charakter oligo-kondenzátu výchozí látky. Zásobní suspenze TiO_2 o koncentraci 20 % hm. vznikla dispergací TiO_2 nanočástic (PK-20) do Dowanolu PM.

Na jednu z dvojice uhlíkových elektrod byla natisknuta senzorická ploška o ploše $0,5 \text{ cm}^2$. Uhlíkové elektrody opatřené senzorickou vrstvou lze vidět na Obr. 9. Pro studium vlivu tloušťky senzorických vrstev byly opakovaným přetiskem vytvořeny vrstvy o proměnlivé tloušťce (s jednou a se dvěma vrstvami) se vzdáleností mezi středy kapek 40 mikronů (625 kapek/mm^2). Přehled všech připravených kombinací UV senzorů pro studium vlivu tloušťky vrstev znázorňuje Tab. 1. Pro citlivý senzor do interiéru (indoorový senzor) byl při tisku použitý rozestup mezi středy kapek 55 mikronů (330 kapek/mm^2), pro méně citlivý senzor do exteriéru (outdoorový senzor) 85 mikronů (138 kapek/mm^2).

Po natištění senzorické plošky byla provedena mineralizace pojiva ozářením rtuťovou lampou 80 BQL7, 248 W. UV expozice probíhala po dobu 30 min. Během expozice bylo nutné převrstvení vzorků centimetrovým sloupcem vody, který brání jejich přehřátí.



Obr. 9: Uhlíkové elektrody opatřené senzorickou vrstvou TiO_2 pomocí materiálové tiskárny Dimatix DMP-2831, vzdálenost mezi středy kapek nastavená na 40 μm

Tab. 1: Přehled připravených UV senzorů pro studium vlivu tloušťky vrstev uhlíkových elektrod a senzorických vrstev TiO_2

název vzorku	složení
1C1L	1 vrstva uhlíku + 1 senzorická vrstva
1C2L	1 vrstva uhlíku + 2 senzorické vrstvy
2C1L	2 vrstvy uhlíku + 1 senzorická vrstva
2C2L	2 vrstvy uhlíku + 2 senzorické vrstvy

4.3.2 Tamponový tisk

Jako druhý způsob tisku senzorické vrstvy byl zvolen tamponový tisk, ke kterému slouží ruční stroj Teca HM 101. Tisková suspenze byla připravena smícháním 3,6 ml roztoku organokřemičitého pojiva s 4 ml zásobní suspenze TiO_2 , 2 ml isobutanolu a 2 ml isopropanolu. Tato směs byla umístěna do 20ml vialky, do které byly přidány cca 3 lžičky skleněných kuliček o průměru 1 mm. Směs byla poté třepána na vibrační třepačce (nastavené na 900 kmitů za minutu) po dobu 24 hodin. Před samotným tiskem bylo smícháno 2 ml protřepané směsi a 0,3 ml bezvodého ethanolu.

Po otisknutí připravené suspenze (inkoustu) z fotopolymerního klišé na tampon bylo nutné čekat zhruba 10 sekund, než se z tamponu odpaří rozpouštědla a suspenze částečně na povrchu tamponu zaschne. Poté bylo možné inkoust z tampónu otisknout na požadovaný substrát, tedy na uhlíkové elektrody.

Pro studium vlivu tloušťky senzorických vrstev byly opakovaným přetiskem natištěny vzorky s jednou, se dvěma a se třemi senzorickými vrstvami. Při studiu vlivu použité textilie u daného senzoru bylo natištěno šest na sobě ležících senzorických vrstev. Mezi tiskem jednotlivých vrstev bylo nutné předešlou vrstvu nechat dokonale zaschnout na substrátu.

4.4 Elektrolyt

Připravený gelový elektrolyt je založen na hydrofilním systému, jelikož je potřeba zajistit přítomnost vody a dobrou propustnost a rozpustnost pro kyslík. Důležitými komponenty elektrolytu je dále polymerní matrice a humektant udržující vlhkost v elektrolytové vrstvě.

Jako polymerní matrice slouží v gelovém elektrolytu poly(vinyl alkohol) obohacený o methakrylátové skupiny. Díky methakrylátovým skupinám, které jsou do makromolekuly PVAI zavedeny reakcí s glycidylmethakrylátem dochází při UV záření k radikálové síťovací polymerizaci a tedy k účinnému prosítování systému. Více informací o přípravě a vlastnostech modifikovaného poly(vinyl alkoholu) poskytuje článek [35].

4.4.1 Příprava modifikovaného poly(vinyl alkoholu)

PVAI typu 8-88 o hmotnosti 20 g byl rozpuštěn ve 180 ml dimethylsulfoxidu. Rozpuštění trvalo přibližně 1,5 hodiny při stálé teplotě 95 °C, které bylo dosaženo pomocí sušárny Venticell. Roztok byl každých 10 minut promíchán.

Rozpuštěný roztok poly(vinyl alkoholu) byl míchán na magnetické míchačce s ohřevem a udržován při teplotě 70 °C. Do připraveného roztoku byl pomocí injekční stříkačky přidáván po kapkách glycidylmethakrylát tak, aby nedošlo k vytvoření sraženiny. Celkový přídavek GMA činil 2 ml.

Na analytických vahách bylo odváženo 5 g hydroxidu draselného. Ten byl rozpuštěn na magnetické míchačce ve 100 ml methanolu. Z injekční stříkačky bylo postupně přikapáváno 5 ml vzniklého roztoku do polymeru. Roztok byl poté míchán na magnetické míchačce a udržován při teplotě 70 °C.

Po hodině zahřívání byl roztok odlíván do acetonu, kde docházelo k vysrážení polymeru. Do kádinky bylo odlito zhruba 25 ml roztoku, k tomu bylo přidáno trochu destilované vody, a tento roztok byl po částech odlíván do acetonu. Mícháním roztoku v acetonu vznikaly vlákna sraženiny polymeru a ty byly opatrně přemístěny opět do další kádinky s acetonem. Sraženina v acetonu byla rozmixována na jednotlivá vlákna polymeru a ta byla následně přefiltrována přes nylonový filtr. Z filtru byla vlákna opět přemístěna do acetonu a přefiltrována. Vzniklá vlákna polymeru byla ponechána 3 dny na vzduchu, aby důkladně proschla.

4.4.2 Příprava a nanesení elektrolytu

Byl připraven 10% vodný roztok modifikovaného PVAI. K 10 ml 10% roztoku modifikovaného PVAI bylo přidáno 0,03 g fotoiniciátoru Irgacure 2959. Roztok byl vložen do ultrazvuku s mírným vyhříváním, kde došlo k úplnému rozpuštění iniciátoru. K 2 ml tohoto roztoku bylo přidáno 0,2 ml glycerolu a 0,2 ml 60% kyseliny chloristé. Kyselina chloristá zvyšuje iontovou vodivost elektrolytu. Glycerol slouží v této kompozici jako humektant udržující požadovanou úroveň vlhkosti.

Připravený elektrolyt byl na vzorky nanášen štětcem tak, aby došlo k pokrytí senzorické vrstvy a propojení dvojice elektrod. Po nanesení elektrolytu bylo nutné, aby došlo k vytvrzení elektrolytu síťovací polymerizací UV expozicí po dobu tří minut. Pro UV vytvrzení byla použita rtuťová lampy 80 BQL7, 248 W. Aby se během fotoelektrochemického měření se vzorkem dobře manipulovalo, byl senzor nalepen na podložní skličko. Kompletní senzor na podložním sklíčku lze vidět na Obr. 10.



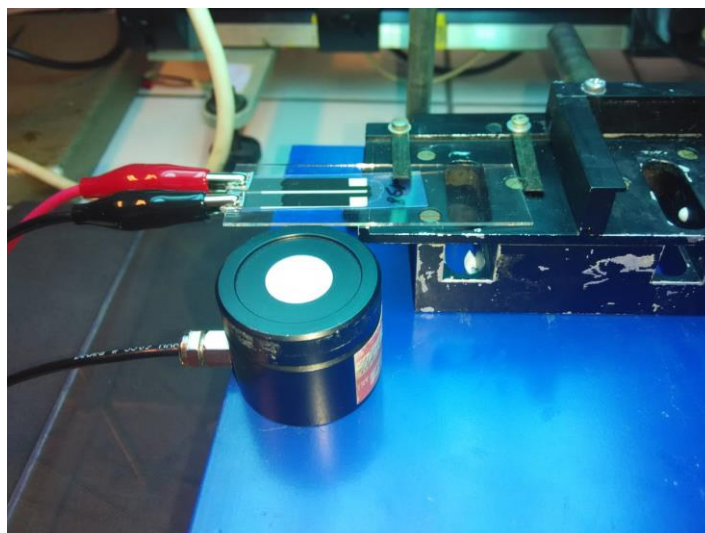
Obr. 10: Kompletní senzor s vytvrzenou vrstvou elektrolytu, pro snadnější manipulaci je nalepen na podložní sklíčko

4.5 Fotoelektrochemické měření

Měření voltampérových charakteristik probíhalo pomocí elektrické aparatury sestavené z měřicích modulů National Instrument a programu Vachar T 2.0. Jako pracovní elektroda sloužila uhlíková elektroda s natištěnou senzorickou vrstvou TiO_2 , jako protielektroda byla použita „čistá“ uhlíková elektroda. Elektrody byly připojeny ke zdroji jednosměrného napětí a obvod byl propojen naneseným elektrolytem. Měřicí aparatura na Obr. 11 obsahovala fotoelektrochemický článek, zdroj napětí, držák na uchycení článku, čidlo radiometru a UV lampu Sylvania ozařující článek zhora. Článek a čidlo radiometru byly umístěny na posuvném stolku tak, aby byla umožněna snadná změna intenzity ozáření. Následně bylo aplikováno napětí od $-0,5 \text{ V}$ do 2 V za osvitu UV lampou (dopředný sken). Po dosažení napětí 2 V docházelo za tmy opět k poklesu napětí na počáteční hodnotu (zpětný sken). Charakteristika proudu byla tedy proměřena za tmy i za osvitu UV lampou Sylvania s intenzitou ozáření okolo 1 mW/cm^2 (přesná hodnota byla kontrolována pomocí radiometru Gigahertz-Optic X97).

Pro měření chronoampérické charakteristiky byla použita stejná aparatura jako u měření charakteristiky voltampérové. Měření probíhalo za konstantního napětí 1 V . Pro studium chronoampérické charakteristiky při konstantní intenzitě ozáření byl proud měřen po dobu dvou minut, kdy první minutu bylo po 10 sekundách střídáno světlo a tma a druhou minutu byl článek vystaven osvitu.

Pro studium kalibrace byla chronoampérická charakteristika měřena při proměnlivých hodnotách intenzity ozáření. Proud byl při dané intenzitě měřen 60 sekund. Poté byla intenzita ozáření UV lampou změněna na jinou hodnotu a charakteristika byla opět proměřována 60 sekund.



Obr. 11: Aparatura pro fotoelektrochemické měření obsahující držák, na němž je uchycen fotoelektrochemický článek, k němu jsou přichyceny krokosvorky umožňující propojení se zdrojem jednosměrného napětí, jako pracovní elektroda byla použita elektroda se senzorickou vrstvou TiO_2 , jako protielektroda byla použita uhlíková elektroda, vedle článku je umístěné čidlo radiometru pro měření hodnoty intenzity ozáření

4.6 Charakterizace vrstev

Tloušťka natištěných vrstev uhlíkových elektrod byla charakterizována profilometrickou analýzou pomocí profilometru DektakXT. Nastavení profilometru je uvedeno v Tab. 2.

Ke stanovení vodivosti uhlíkových elektrod byla použita čtyřbodová sonda Keythley 2100 6 ½ Digit Multimeter. Pro každý vzorek byly změřeny 4 hodnoty odporu, které byly zprůměrovány. Pomocí průměrné hodnoty naměřeného odporu bylo možné vypočítat elektrickou vodivost vzorku pomocí vztahu:

$$G = \frac{1}{R}, \quad (12)$$

kde G je elektrická vodivost a R je odpor naměřený čtyřbodovou sondou.

Tab. 2: Parametry nastavení profilometru DektakXT

Profil	Hills
Trvání	10 s
Vzdálenost	3000 μm
Rozlišení	0,999334 μm
Typ	Standart Scan
Síla jehly	3 mg
Rozsah skenu jehly	6,5 μm pro 1 vrstvu uhlíku, 65,5 μm pro 2 vrstvy uhlíku
Typ jehly	Radius: 12,5 nm

Uhlíkové a senzorické vrstvy byly charakterizovány optickou mikroskopií pomocí mikroskopu NikonEclipse E200. Snímky z optického mikroskopu byly pořízeny za použití fotoaparátu Nikon D5000 a programu Camera Control Pro 2.

Závislost dynamické viskozity připraveného roztoku elektrolytu na smykové rychlosti byla stanovena na přístroji Rheometr TA Instrument AR-G2 a za použití programu Rheology Advantage. Nastavení reometrického měření je uvedeno v Tab. 3.

Tab. 3: Nastavení reometrického měření v programu Rheology Advantage

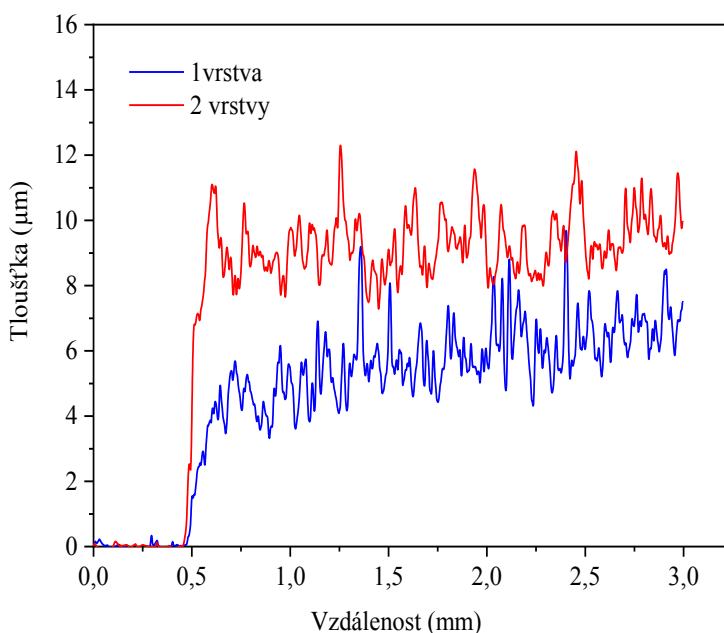
Teplota	25 °C
Geometrie	Double gap souosé válce
Doba temperace	3 minuty
Rozsah smykových rychlostí	0,01–100 s ⁻¹
Počet bodů na dekádu	6
Tolerance	5%
Shoda po sobě jdoucích bodů v rámci tolerance	3
Maximální doba na měření jednoho bodu	2 minuty
Měřicí mezera	500 μm
Počet opakování	2

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Studium uhlíkových elektrod

Závislost tloušťky vrstvy na délce měřeného povrchu byla proměřena profilometrickou analýzou pro elektrodu s jednou vrstvou uhlíku a se dvěma vrstvami uhlíku. Obě elektrody byly natištěny sítotiskem na PET substrát. U obou křivek (Obr. 12) lze pozorovat při vzdálenosti 0,5 mm prudký nárůst tloušťky. Tento nárůst indikuje rozhraní substrát-vrstva. Podle naměřených profilů lze vrstvy uhlíkových elektrod považovat za poměrně homogenní. Přibližná průměrná tloušťka jedné vrstvy uhlíku se pohybuje okolo 6 μm , zatímco tloušťka dvou vrstev uhlíku se pohybuje okolo 9 μm .

Elektrické vlastnosti uhlíkového vodiče, jejichž hodnoty lze vidět v Tab. 4, byly stanoveny prostřednictvím čtyřbodové sondy Keythley 2100 6 ½ Digit Multimeter. Vodivost elektrody s jednou vrstvou uhlíku byla stanovena na 3,85 mS. U elektrody s dvěma vrstvami uhlíku dosahovala vodivost zhruba dvojnásobné hodnoty, přesně 8,79 mS.

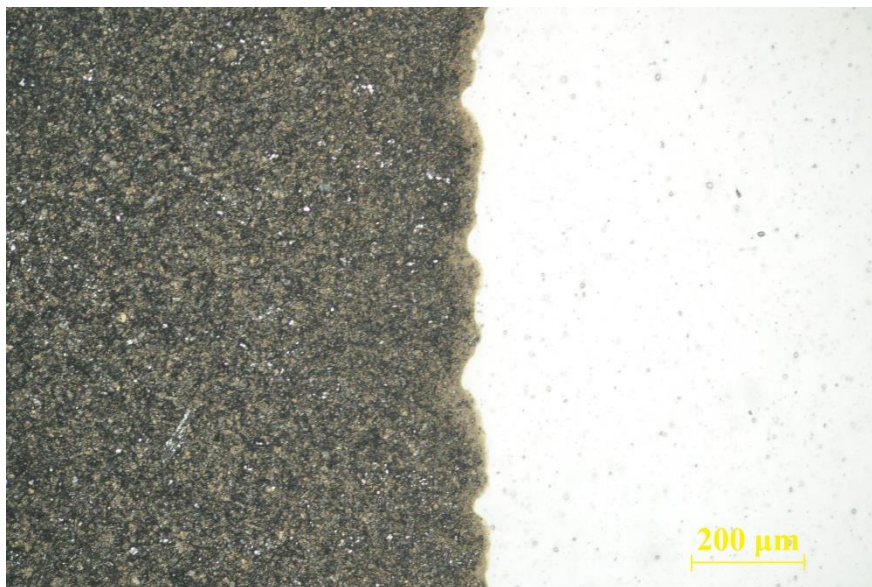


Obr. 12: Závislost tloušťky vrstvy na vzdálenosti měřeného povrchu uhlíkové elektrody, měřeno pro 1 vrstvu uhlíku (modrá křivka) a pro 2 vrstvy uhlíku (červená křivka)

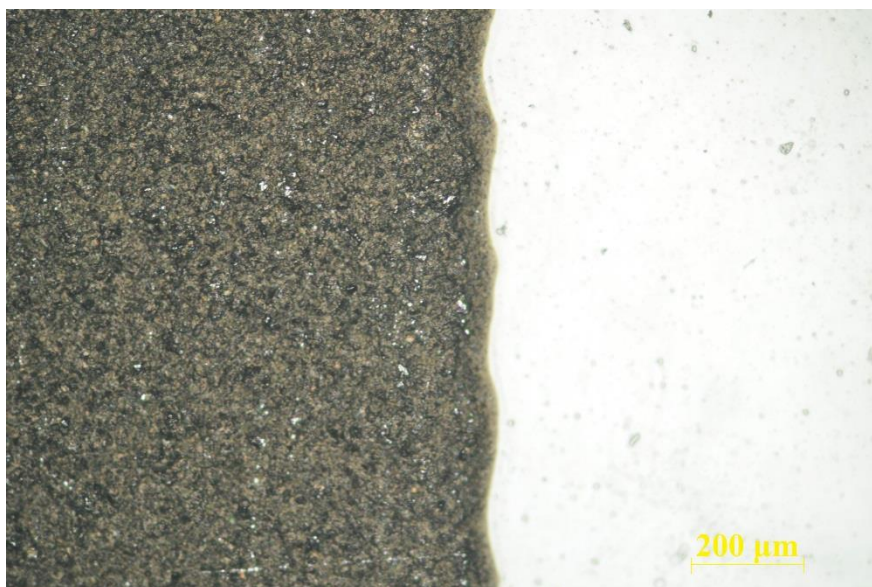
Tab. 4: Elektrické vlastnosti uhlíkové elektrody

Počet vrstev uhlíku	Průměrná hodnota odporu (Ω)	Elektrická vodivost (mS)
1	259,75	3,85
2	113,75	8,79

Rozhraní uhlíkové elektrody a PET fólie bylo charakterizováno optickou mikroskopií pomocí mikroskopu NikonEclipse E200 a za použití objektivu se zvětšením 10×. Vzorek s jednou vrstvou (Obr. 13) i vzorek se dvěma vrstvami uhlíku (Obr. 14) vytváří homogenní strukturu bez trhlin. Při porovnání vzorků nelze pozorovat výrazný rozdíl. Jelikož i s jednou vrstvou dochází k dokonalému pokrytí PET substrátu, lze jednu vrstvu uhlíku považovat za dostačující.



Obr. 13: Snímek rozhraní PET fólie a uhlíkové elektrody s jednou vrstvou uhlíku pořízený optickým mikroskopem NikonEclipse E200, použitý objektiv zvětšující 10×



Obr. 14: Snímek rozhraní PET fólie a uhlíkové elektrody se 2 vrstvami uhlíku pořízený optickým mikroskopem NikonEclipse E200, použitý objektiv zvětšující 10×

5.2 Studium senzorické vrstvy

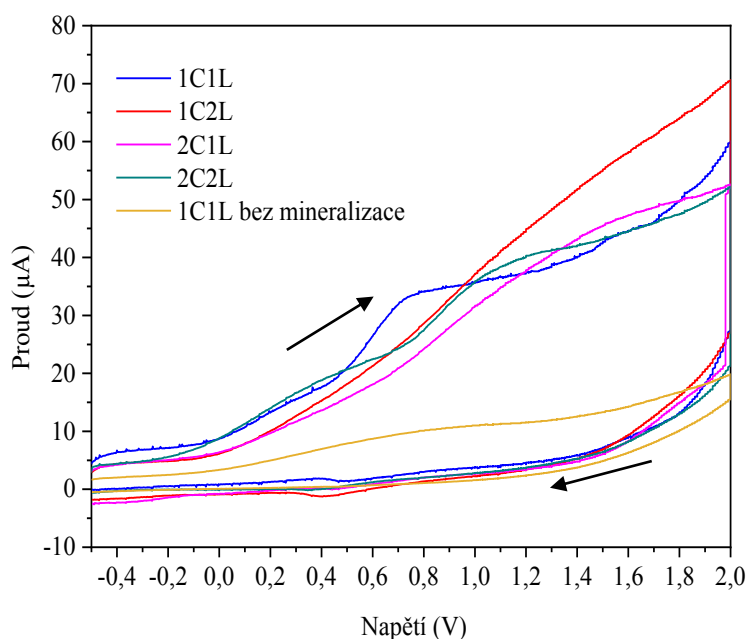
Na Obr. 15 lze sledovat voltampérovou charakteristiku pěti vzorků připravených UV senzorů. U prvních čtyř vzorků, lišících se počtem vrstev uhlíkových elektrod a počtem senzorických vrstev TiO_2 , došlo k mineralizaci pojiva UV expozicí. Přehled připravených senzorů popisuje Tab. 1. U pátého vzorku s jednou vrstvou uhlíku a s jednou senzorickou vrstvou (vzorek 1C1L) mineralizace organokřemičitého pojiva neproběhla.

Nejdříve byla charakteristika proměřována při plynulém nárůstu vkládaného napětí a při osvitu UV lampou o intenzitě ozáření 1 mW/cm^2 . Lze sledovat, že k největší generaci fotoproudu dochází u vzorku 1C2L, tedy u senzoru s jednou vrstvou uhlíku a se dvěma vrstvami suspenze TiO_2 . Nejnižších hodnot proudu naopak dosahuje senzor 1C1L bez mineralizace pojiva.

Tzv. plato, které je pro voltampérové měření fotoelektrochemického článku charakteristické, lze vidět nejlépe u vzorku 1C1L, u něhož proběhla mineralizace. V rozmezí 0–0,7 V dochází k prudkému nárůstu proudu až na hodnotu $35 \mu\text{A}$. Po dosažení této hodnoty je hustota proudu prakticky nezávislá na napětí. Při dosažení 1,3 V dochází opět k nárůstu proudu, jehož vysvětlení by vyžadovalo další podrobnější zkoumání.

Po dosažení napětí 2 V docházelo za tmy opět k poklesu napětí na počáteční hodnotu. Jelikož zpětný sken byl měřen bez ozáření UV senzorů lze u všech připravených vzorků pozorovat výrazný pokles proudu. Rozdíl mezi fotogenerovaným proudem a proudem temnostním odpovídá celkovému proudu fotoelektrochemického článku.

Jak lze vidět, odezva senzoru je málo citlivá na tloušťky jednotlivých vrstev. Velký vliv na odezvu fotoproudu má mineralizace pojiva, která je pro natištěné senzorické vrstvy nezbytná. Neošetřená vrstva je mechanicky málo odolná a také elektrické vlastnosti jsou špatné. Při UV vytvrzování dochází k oxidaci residuálních methylových skupin pojiva kyslíkem, vzniku amorfního SiO_2 a slinutí částic TiO_2 do porézní struktury. Při tomto procesu také dochází k fotokatalytickému odbourání methylových skupin.



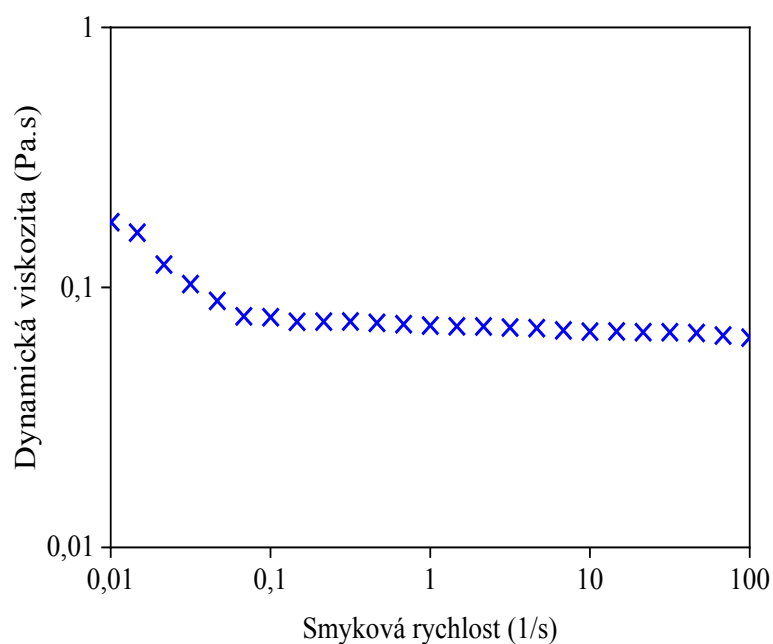
Obr. 15: Voltampérová charakteristika UV senzorů uvedených v Tab. 1, aplikováno napětí od $-0,5$ V do 2 V, charakteristika proměřena za osvětlení UV lampou Sylavnia (dopředný sken) a za tmy (zpětný sken), měřeno při intenzitě ozáření 1 mW/cm^2

5.3 Studium elektrolytu

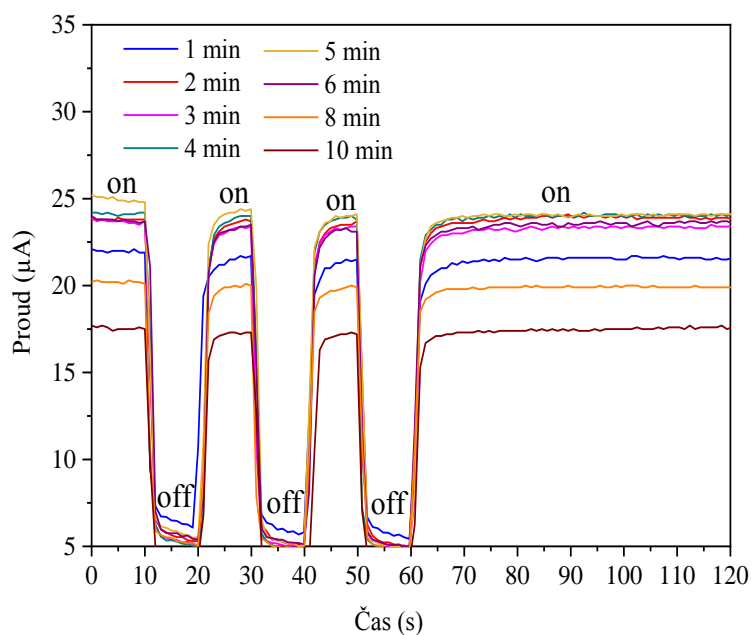
Výsledkem reometrického měření připraveného roztoku elektrolytu je toková křivka, což je závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti. Z dvou opakovaných měření tokové křivky byl sestaven průměr závislosti, kterou lze vidět na Obr. 16. Připravený elektrolyt lze považovat za newtonovskou kapalinu, jelikož dynamická viskozita je při zvyšování smykové rychlosti téměř konstantní a pohybuje se okolo hodnoty $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Pro stanovení vhodné doby vytvrzení elektrolytu byla proměřena chronoampérická charakteristika UV senzorů s různou dobou vytvrzení samotného elektrolytu. Závislost proudu na čase byla proměřena za konstantního napětí 1 V . Během prvních 60 sekund bylo aplikováno pulzní osvětlení, tedy střídání osvětlení UV lampou s tmou v intervalech 10 sekund. Dalších 60 sekund byl článek vystaven pouze osvětlení. Při absenci záření dochází k náhlému poklesu proudu, při opětovném vystavení článku osvětlení dochází ke generaci fotoproudu.

Z Obr. 17 je patrné, že největší hodnoty fotoproudu při osvětlení UV lampou vykazují vzorky s dobou vytvrzení elektrolytu 2–6 minut. Vytvrzování po dobu jedné minuty není dostačující, jelikož elektrolyt není ještě dostatečně prosítovaný. Při 8 až 10 minutách vytvrzování dochází ještě k většímu poklesu fotoproudu, jelikož elektrolyt s delší dobou vytvrzování postupně tmavne a vytváří zastínění senzorické vrstvy před UV ozáření. Ideální dobou pro vytvrzování elektrolytu jsou 3–4 minuty, kdy elektrolyt je dostatečně vytvrzený (vytváří se gel) a zároveň ještě nedochází k jeho tmavnutí.



Obr. 16: Závislost dynamické viskozity na smykové rychlosti připraveného elektrolytu obsahujícího 10% mPVAI, glycerol a kyselinu chloristou



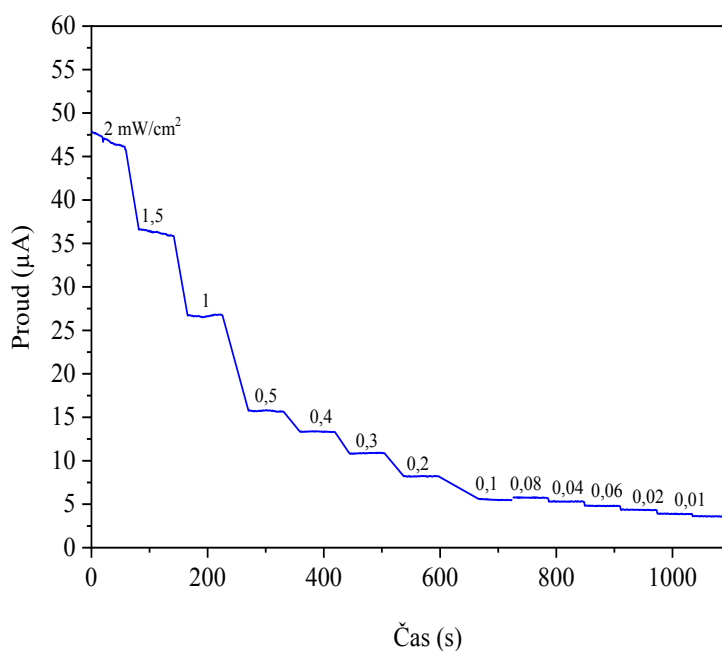
Obr. 17: Chronoampérická charakteristika vzorku 1C1L, postupné vytvrzování gelového elektrolytu, měřeno za konstantního napětí 1 V, první minutu prováděno pulzní osvětlení po 10 sekundách s UV lampou Sylvania, poté senzor vystaven osvětlu, intenzita ozáření UV lampou 1 mW/cm²

5.4 Kalibrace UV senzoru

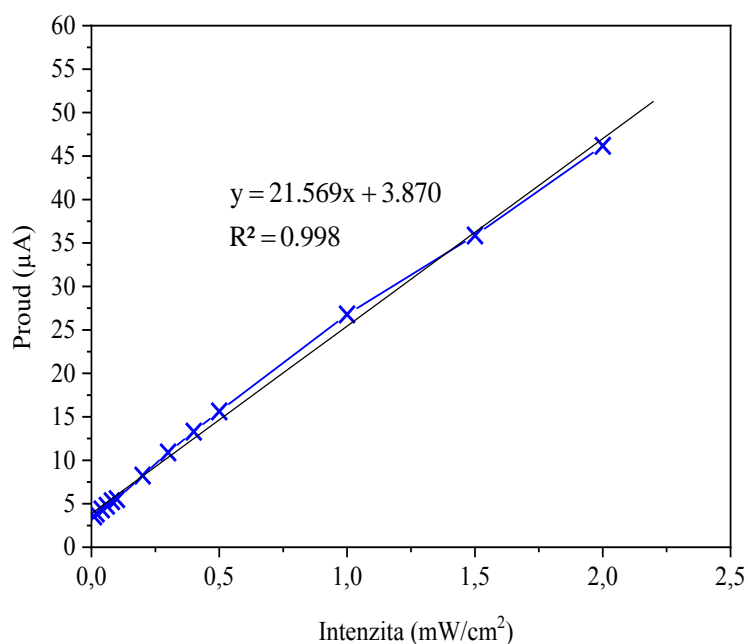
Pro vzorek 1C1L s mineralizací senzorické vrstvy byla proměřena chronoampérická charakteristika při konstantním napětí 1 V a při proměnlivé klesající intenzitě ozáření. Rozsah intenzity ozáření se pohyboval od 0,01 do 2 mW/cm². Hodnota intenzity byla měněna vždy po 60 sekundách měření. Díky získané závislosti, kterou lze vidět na Obr. 18 bylo možné zkonstruovat kalibrační závislost (Obr. 19), která zobrazuje velikost celkového proudu, který byl generován při jednotlivých intenzitách ozáření.

Obdobným způsobem byla u senzoru sestavena závislost proudu na intenzitě ozáření v rozmezí 0,5–5 mW/cm² (Obr. 21) z chronoampérické charakteristiky na Obr. 20. Jelikož se jednalo o vysoké intenzity ozáření, byl při chronoampérickém měření použit skleněný filtr snižující intenzitu UV lampy o 65 %.

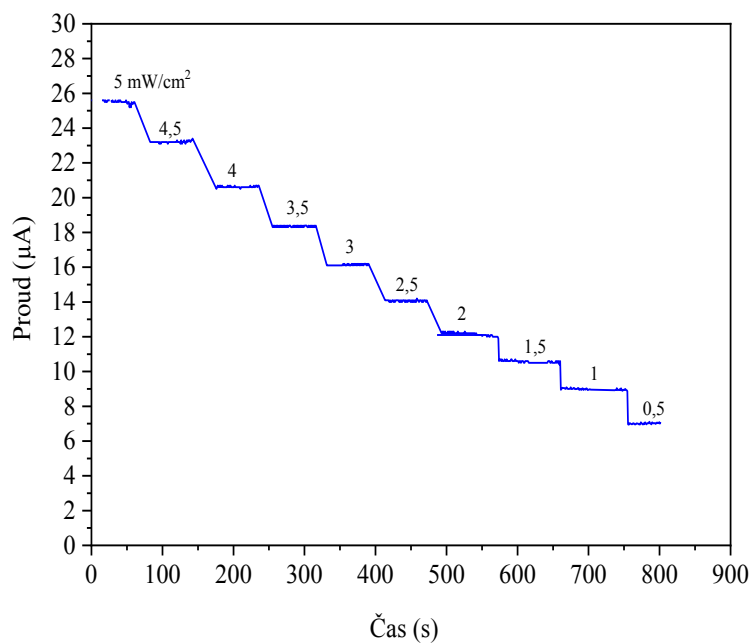
Jak pro nízké hodnoty intenzity ozáření, tak pro vysoké intenzity ozáření lze pozorovat, že se zvyšující se hodnotou intenzity ozáření v měřeném rozsahu dochází stabilně k lineárnímu nárůstu generovaného proudu, což je pro využití daného UV senzoru žádoucí.



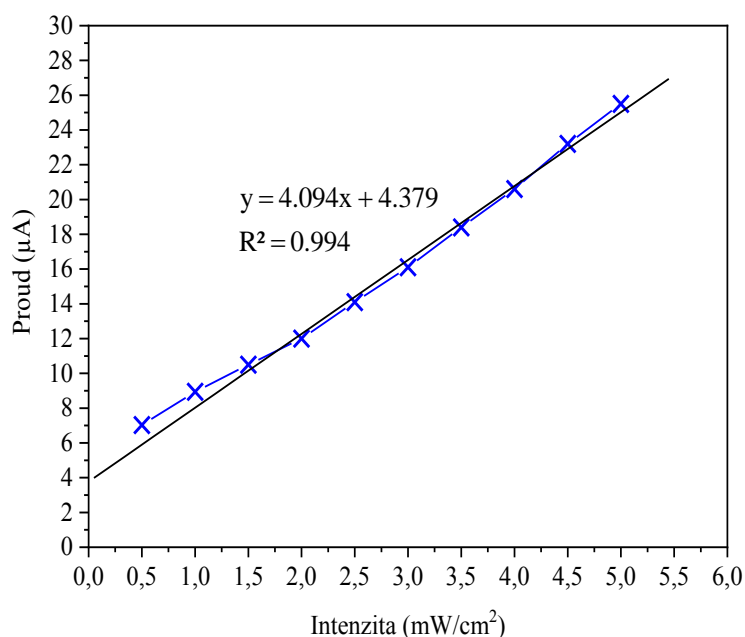
Obr. 18: Chronoampérický záznam měření vzorku 1C1L s mineralizací pojiva a elektrolytem vytvrzeným po dobu 3 minut, měřeno za konstantního napětí 1 V, intenzita ozáření UV lampou se pohybovala v rozmezí 0,01–2 mW/cm², intenzita ozáření byla měněna po 60 sekundách



Obr. 19: Kalibrační závislost vynesena z Obr. 18, závislost generovaného proudu na jednotlivých intenzitách ozáření včetně příspěvku temného proudu, měření probíhalo na vzorku 1C1L s mineralizací pojiva a s elektrolytem vytvrzeným po dobu 3 minut



Obr. 20: Chronoampérický záznam měření vzorku 1C1L s mineralizací pojiva a elektrolytem vytvrzeným po dobu 3 minut, měřeno za konstantního napětí 1V, intenzita ozáření UV lampou se pohybovala v rozmezí 0,5–5 mW/cm² s krokem 0,5 mW/cm², intenzita ozáření měněna po 60 sekundách



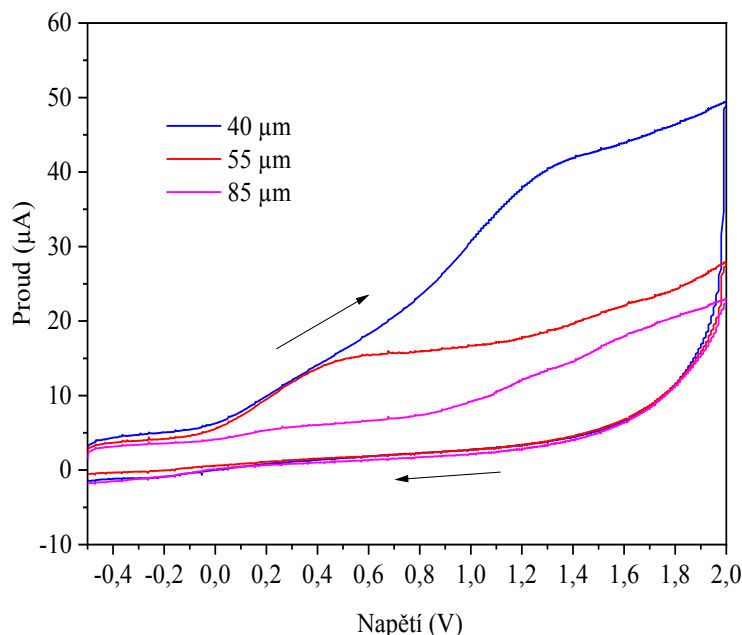
Obr. 21: Kalibrační závislost vynesena z Obr. 20, závislost generovaného proudu na jednotlivých intenzitách ozáření včetně příspěvku temného proudu, měření probíhalo na vzorku 1C1L s mineralizací pojiva a s elektrolytem vytvrzeným po dobu 3 minut

5.5 UV senzory s různou citlivostí

Byla proměřena cyklická voltampérová charakteristika pro senzory lišící se množstvím natištěné nanočásticové suspenze (Obr. 22), tedy lišící se nastavenou vzdáleností mezi středy kapek při inkoustovém tisku. Nejdříve byla charakteristika proměřována při plynulém nárůstu vkládaného napětí a při osvětlení UV lampou o intenzitě záření 1 mW/cm^2 . Po dosažení napětí 2 V docházelo za tmy opět k poklesu napětí na počáteční hodnotu.

Jak lze předpokládat, se zvyšujícím se rozstupem mezi jednotlivými kapkami nanočásticové suspenze při inkoustovém tisku (tedy s klesajícím množstvím TiO_2 v senzorické vrstvě) klesá hodnota generovaného fotoproudu. Nejvyšších hodnot proudu při osvětlení UV lampou dosahuje senzor s rozstupem kapek $40 \text{ }\mu\text{m}$. Nejnižší hodnoty fotoproudu za osvětlení lze pozorovat u senzoru s hustotou kapek při tisku $85 \text{ }\mu\text{m}$.

U senzoru vhodného pro použití v interiéru je žádoucí, aby při nízkých hodnotách UV ozáření dosahoval generovaný fotoproud vysokých hodnot. Naopak u UV senzorů do venkovních prostor je nutná detekce vysokých hodnot ozáření při generaci nízkých hodnot fotoproudů. UV senzor se vzdáleností mezi středy kapek 40 mikronů dosahuje při relativně nízké intenzitě (1 mW/cm^2) vysokých fotoproudů (okolo $45 \text{ }\mu\text{A}$). Pro více citlivou indoorovou verzi UV senzoru se zdá být zcela dostačující použití elektrochemického článku s hustotou kapek senzorické vrstvy $55 \text{ }\mu\text{m}$, který při dosažení charakteristického platu generuje fotoproud velikosti $15 \text{ }\mu\text{A}$. Jako vhodným zařízením pro detekci UV záření v exteriéru se jeví článek s rozstupem kapek suspenze $85 \text{ }\mu\text{m}$.



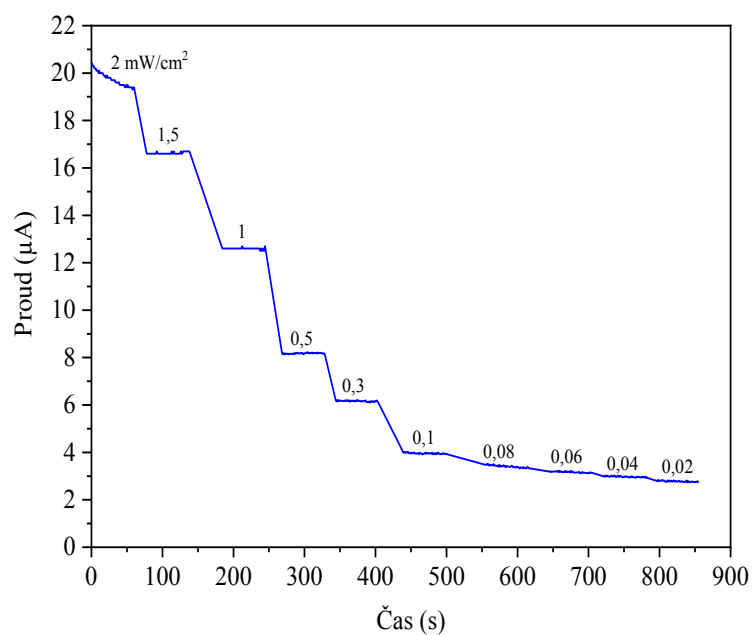
Obr. 22: Voltampérová charakteristika připravených UV senzorů lišících se nastavenou vzdáleností mezi středy kapek při inkoustovém tisku (40, 55 a 85 μm), aplikováno napětí od $-0,5\text{ V}$ do 2 V , charakteristika proměřena za osvit UV lampou Sylavnia Lynx S11W (dopředný sken) a za tmy (zpětný sken), měřeno při intenzitě ozáření 1 mW/cm^2

Pro studium a kalibraci více citlivé indoorové verze UV senzoru byla proměřena závislost proudu na čase při konstantním napětí 1 V a při proměnlivé klesající intenzitě ozáření v rozsahu hodnot $0,02\text{--}2\text{ mW/cm}^2$ (Obr. 23). Hodnota intenzity byla měněna po 60 sekundách a díky získané charakteristice bylo možné sestavit kalibrační závislost (Obr. 24), ze které lze pozorovat, že v daném rozsahu intenzity ozáření UV lampou dochází lineárně k nárůstu celkového proudu (včetně příspěvku temného proudu) od $2,78\text{ }\mu\text{A}$ do $19,60\text{ }\mu\text{A}$.

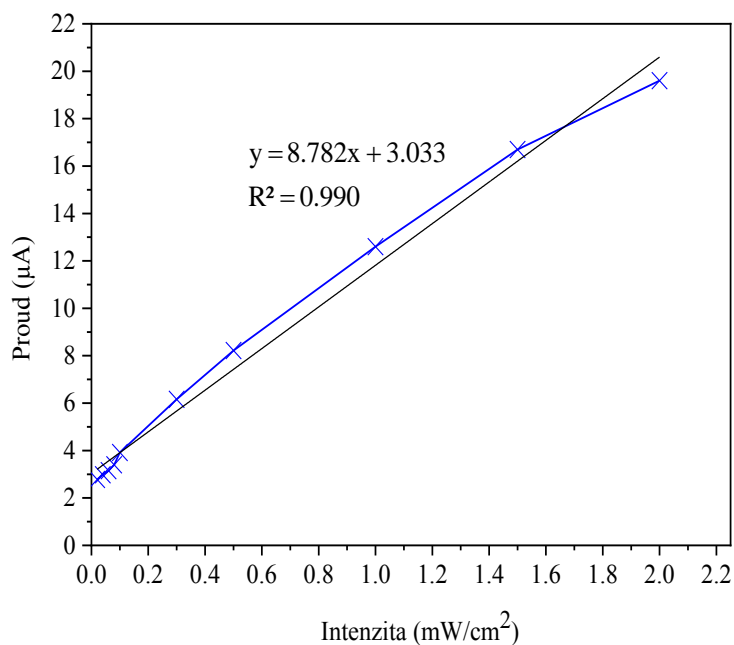
Pro kalibraci méně citlivého outdoorového senzoru byla sestavena chronoampérická charakteristika při vyšších hodnotách intenzity UV ozáření, a to v rozsahu $0,5\text{--}8\text{ mW/cm}^2$. Ze získané charakteristiky byla sestavena závislost fotoproudu na intenzitě ozáření, kdy hodnoty celkového proudu se pohybovaly v rozsahu $2,89\text{--}14\text{ }\mu\text{A}$.

Problémem u měření chronoampérické charakteristiky outdoorového senzoru bylo udržení stability ozáření při nastavených intenzitách $6, 7$ a 8 mW/cm^2 , což lze vidět i na Obr. 25. Například při nastavené vzdálenosti UV lampy od fotoelektrochemického článku, která na začátku měření korespondovala s intenzitou ozáření 8 mW/cm^2 , došlo v průběhu 60 sekundového měření k poklesu intenzity na $7,5\text{ mW/cm}^2$. Řešením tohoto problému by bylo použití stabilního UV zdroje při vysokých intenzitách ozáření.

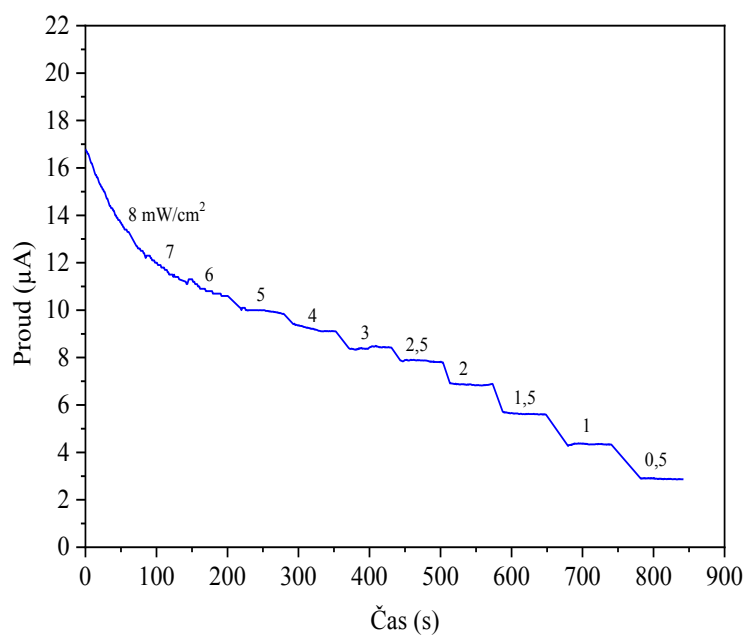
Pro obě verze senzoru se senzorickou vrstvou o ploše $0,5\text{ cm}^2$ byla stanovena citlivost, $17,56\text{ }\mu\text{A/mW}$ pro indoorový senzor a $3,01\text{ }\mu\text{A/mW}$ pro outdoorový senzor. Přehled vlastností obou verzí lze vidět v Tab. 5.



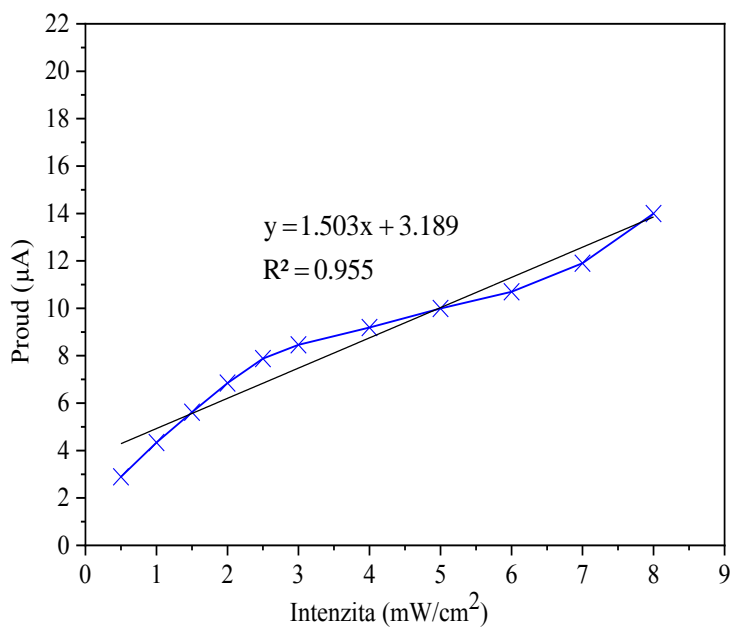
Obr. 23: Chronoampérický záznam měření UV senzoru se vzdáleností mezi středy kapek při inkoustovém tisku 55μm (indoorová verze UV senzoru), intenzita ozáření lampou Sylvania Lynx se pohybovala v rozmezí 0,02–2 mW/cm², intenzita ozáření byla měněna po 60 sekundách



Obr. 24: Kalibrační závislost vynesena z Obr. 23, závislost generovaného proudu na jednotlivých intenzitách ozáření včetně příspěvku temného proudu, stanoveno pro UV senzor se vzdáleností mezi středy kapek při inkoustovém tisku 55μm (indoorová verze UV senzoru)



Obr. 25: Chronoampérický záznam měření UV senzoru se vzdáleností mezi středy kapek při inkoustovém tisku 85μm (outdoorová verze UV senzoru), intenzita ozáření lampou Sylvania Lynx se pohybovala v rozmezí 0,5–8 mW/cm², intenzita ozáření byla měněna po 60 sekundách



Obr. 26: Kalibrační závislost vynesena z Obr. 25, závislost generovaného proudu na jednotlivých intenzitách ozáření včetně příspěvku temného proudu, stanoveno pro UV senzor se vzdáleností mezi středy kapek při inkoustovém tisku 85μm (outdoorová verze UV senzoru)

Tab. 5: Vlastnosti připravených UV senzorů s různou citlivostí

Verze senzoru	indoor	outdoor
Hustota kapek TiO ₂ (μm)	55	85
Citlivost (μA/mW)	17,56	3,01
Pracovní rozsah (mW/cm ²)	0,02–2	0,5–8

5.6 Optimalizace UV senzoru pro výrobu ve větším měřítku

Tiskové techniky jako je sítotisk a inkoustový materiálový tisk se podle předešlých výsledků skvěle osvědčily při přípravě planárního fotoelektrochemického článku. Avšak pro výrobu těchto článků ve větším měřítku, tedy převedením na tzv. up-scaling není inkoustový tisk zcela nejvhodnější technikou tisku senzorické vrstvy. Je tedy žádoucí optimalizovat přípravu nanočásticové suspenze pro jinou tiskovou techniku. Již zmíněný sítotisk se jeví jako vhodný kandidát, nízká viskozita dané suspenze však tuto techniku vylučuje. Pro převedení senzoru do větších rozměrů byl pro tisk polovodiče zvolen tamponový tisk.

U tamponového tisku je zásadní, aby se z inkoustu naneseném na tamponu částečně odpařilo rozpouštědlo a inkoust se stal více lepivý. Tím bylo docíleno přidáním isopropanolu (bod varu isopropanolu 82,5 °C) do nanočásticové suspenze a zvýšením přidaného množství organokřemičitého pojiva. Velkým přídavkem pojiva dochází ke zhoršení fotoelektrických vlastností senzorické vrstvy, a proto byl poměr TiO₂:pojivo zvolen na 1:0,9.

Snímky z optického mikroskopu NikonEclipse E200 pořízené z pozorování senzorických vrstev natištěných tamponovým tiskem lze vidět na Obr. 27, Obr. 28 a Obr. 29. Jednotlivé snímky se liší počtem natištěných vrstev suspenze na uhlíkové elektrodě. Na Obr. 27 je zachycena jedna natištěná senzorická vrstva, ta je však velmi špatně viditelná. Opakovaným přetiskem dvou a tří vrstev (Obr. 28 a Obr. 29) lze dobře vidět pokrytí uhlíkové elektrody nanočásticovou suspenzí. U obou snímků pozorujeme, že nedošlo k homogennímu pokrytí uhlíku, ale k vytvoření ostrůvků.



Obr. 27: Snímek uhlíkové elektrody s jednou senzorickou vrstvou nanočásticové suspenze natištěné tamponovým tiskem, snímek pořízený optickým mikroskopem NikonEclipse E200, použitý objektiv zvětšující 10×

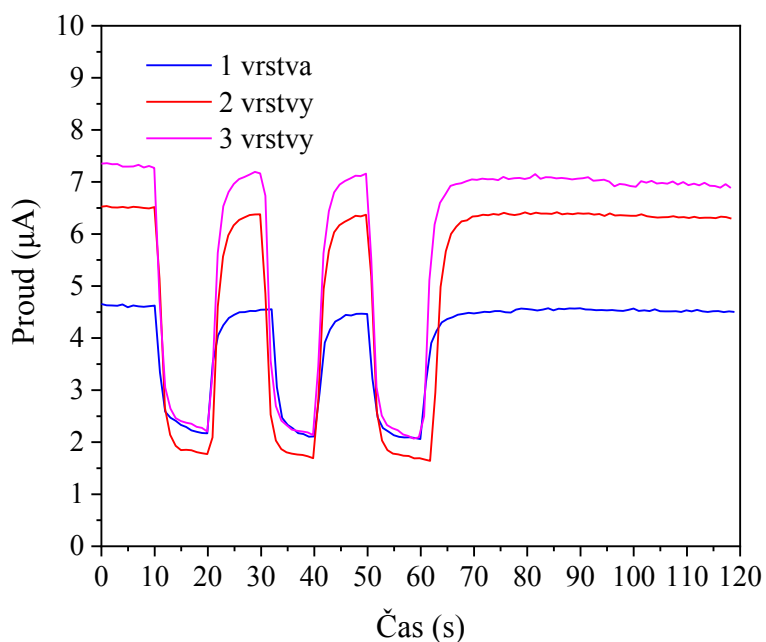


Obr. 28: Snímek uhlíkové elektrody se dvěma senzorickými vrstvami nanočásticové suspenze, natištěno tamponovým tiskem, snímek pořízený optickým mikroskopem NikonEclipse E200, použitý objektiv zvětšující 10×



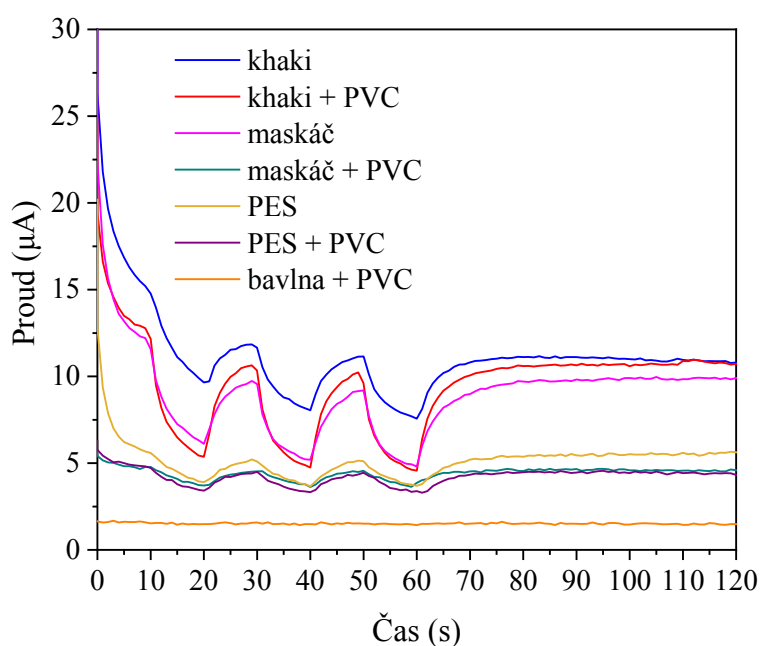
Obr. 29: Snímek uhlíkové elektrody se třemi senzoričnými vrstvami nanočásticové suspenze, natištěno tamponovým tiskem, snímek pořízený optickým mikroskopem NikonEclipse E200, použitý objektiv zvětšující 10×

Obr. 30 znázorňuje chronoampérické charakteristiky připravených UV senzorů, jejichž senzoričné vrstvy byly natisknuty tamponovým tiskem. Senzor s jednou natištěnou senzoričnou vrstvou dosahuje hodnoty fotoproudu 4,6 μA při ozáření UV lampou s intenzitou 1 mW/cm^2 . U senzorů se dvěma a s třemi senzoričnými vrstvami dochází k postupnému zvýšení generovaného fotoproudu.



Obr. 30: Chronoampérická charakteristika UV senzorů, senzoričná vrstva byla natištěna tamponovým tiskem na uhlíkové elektrody na PET folii, měřeno za konstantního napětí 1 V, první minutu prováděno pulzní osvětlení po 10 sekundách s UV lampou Sylvania, poté senzor vystaven osvětlení UV lampou byla 1 mW/cm^2

Tamponový tisk senzorické vrstvy byl využit i při přípravě fotoelektrochemických článků na textilním substrátu. Fotoelektrochemické měření připravených článků znázorňuje Obr. 31. U chronoampérické závislosti lze pozorovat největší generaci fotoproudu u článku natištěného na khaki textilií s PVC zátěrem a u článku na maskáčové textilií. Nejvyšších proudů při intenzitě UV ozáření 2 mW/cm^2 dosahuje článek na khaki tkanině bez PVC podkladu, ten zároveň vykazuje nejvyšší hodnoty temných proudů. Odezva na UV záření nebyla pozorována u článku na bavlně s PVC zátěrem, což mohlo být způsobeno nedokonalým potiskem tkaniny uhlíkovou pastou. Tab. 6 obsahuje přehled naměřených odporů uhlíkových elektrod, které byly natištěny síťotiskem na textilní substrát. Vidíme, že nejvyšších odporů dosahuje dvojice elektrod na bavlně s PVC zátěrem. Nejnižší hodnoty odporů naopak vykazují elektrody na khaki textilií bez zátěru.



Obr. 31: Chronoampérická charakteristika, uhlíkové elektrody natištěny síťotiskem na textilní substráty, senzorická vrstva natištěna tamponovým tiskem, přetiskem natištěno 6 senzorických vrstev, měřeno za konstantního napětí 1 V , první minutu prováděno pulzní osvětlení po 10 sekundách s UV lampou Sylvania, poté senzor vystaven osvětlení, intenzita ozáření UV lampou 2 mW/cm^2

Tab. 6: Přehled naměřených odporů dvojice uhlíkových elektrod na textilním substrátu

Substrát	Odpor ($\text{k}\Omega$)
bavlna + PVC	92 a 99
PES	62 a 37
PES + PVC	56 a 37
maskáč + PVC	42 a 52
khaki + PVC	14 a 11
khaki	1,24 a 0,66
maskáč	1 a 0,9

6 ZÁVĚR

Pro přípravu funkčního planárního fotoelektrochemického článku, sloužícího k detekci ultrafialového záření, byly využity levné a dostupné materiály. Jednotlivé vrstvy byly natištěny standartními tiskovými technikami a charakterizovány vhodnými analytickými metodami.

Elektrodotový systém byl připraven sítotiskem na PET substrát za použití uhlíkové pasty. Senzorická vrstva založená na nanočásticové suspenzi oxidu titaničitého byla zhotovena inkoustovým piezoelektrickým tiskem. Fotoelektrochemická měření ukázala, že tloušťky jednotlivých natištěných vrstev senzoru (uhlíkové elektrody i senzorické vrstvy) nemají zásadní vliv na odezvu fotoelektrochemického článku na dopadající záření. Odezva senzoru je naopak silně citlivá na stupeň mineralizace pojiva obsaženého v senzorické vrstvě a velká pozornost při přípravě senzoru musí být věnována dostatečnému výkonu použitých UV lamp pro tuto operaci.

Pro konstrukci senzoru byl použit UV-tvrditelný elektrolyt na bázi poly(vinyl alkoholu) obohaceného o methakrylové skupiny. Doposud byl elektrolyt aplikován na elektrodotový systém štětcem. V současnosti viskozita daného elektrolytu neumožňuje tisknutelnost sítotiskem, avšak do budoucna bude snaha optimalizovat kapalnou formulaci elektrolytu právě pro zmíněnou tiskovou techniku.

U sestaveného UV senzoru byla provedena elektrická charakterizace a kalibrace v rozsahu UV iradiací 0,01–5 mW/cm². V tomto rozsahu byla potvrzena uspokojivá linearita odezvy, která je pro daný fotoelektrochemický článek žádoucí.

Změnou vzdáleností mezi středy kapek při inkoustovém tisku nanočásticové suspenze lze regulovat citlivost senzoru. Byly připraveny dvě varianty citlivosti. Tzv. indoorová verze disponuje citlivostí 17,56 µA/mW a umožňuje spolehlivě detekovat UV záření v rozsahu 0,02–2 mW/cm². Outdoorový senzor, tedy verze vhodná pro venkovní prostory má citlivost 3,01 µA/mW a zaznamená UV záření v rozsahu 0,5–8 mW/cm².

Pro možnost převedení výroby UV senzoru do většího měřítka byla nanočásticová suspenze optimalizována pro tamponový tisk. Tloušťkou senzorické vrstvy natištěné touto technikou lze regulovat citlivost senzoru při dané intenzitě ozáření.

Tamponovým tiskem byly natištěny senzorické vrstvy na uhlíkové elektrody aplikované na textilním substrátu. Použitý textilní materiál a odpor natištěných uhlíkových elektrod silně ovlivňují fotoelektrochemická měření. Výhledově bude žádoucí zvolit vhodný textilní substrát pro konstrukci UV senzoru, který by vykazoval reprodukovatelnou elektronickou odezvu, která bude v proudových odezvách v jednotkách až desítkách mikroampér v závislosti na intenzitě ozáření.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SIOWWOON, N., K. FONG, N. SITI, P. KHI, S. SAU, L. YUIT a H. ZAINURIAH. Photoelectrochemical ultraviolet photodetector by anodic titaniumdioxide nanotube layers. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2018, 279, 263-271. DOI: doi.org/10.1016/j.sna.2018.06.030.
- [2] SHINDE, P.S., P.S. PATIL, P.N. BHOSALE, A. BRÜGER, G. NAUER, M. NEUMANN-SPALLART a C.H. BHOSALE. UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic degradation of AO7 dye in water using spray deposited TiO₂ thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009, 89(1-2), 288-294. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.02.025. ISSN 09263373. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337309000472>
- [3] VESELÝ, M. *Fotokatalýza od teorie k aplikacím*: Photocatalysis from theory to application : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Fyzikální chemie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2016. ISBN 978-80-214-5414-9.
- [4] DOBRZAŃSKI, L., M. SZINDLER, M. SZINDLER, K. LUKASZKOWICZ, A. DRYGAŁA a M. PROKOPIUK VEL PROKOPOWICZ. Nanocrystalline TiO₂ Powder Prepared by Sol-Gel Method for Dye-Sensitized Solar Cells. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2016, 61(2), 833-836. DOI: 10.1515/amm-2016-0140. ISSN 2300-1909. Dostupné také z: <http://content.sciendo.com/view/journals/amm/61/2/article-p833.xml>
- [5] LAPČÍK, L. *Fyzikální chemie II: návody na laboratorní cvičení*. Brno: Vysoké učení technické, 1996. ISBN 80-214-0854-5.
- [6] FUJISHIMA, A. a X. ZHANG. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008, 63(12), 515-582. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001. ISSN 01675729. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572908000757>
- [7] KAPLANOVÁ, M. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [8] Stolní tiskárny: Inkoustový tisk. *Grafika* [online]. 2002 [cit. 2019-03-13]. Dostupné z: <http://www.grafika.cz/rubriky/stolni-tiskarny/inkoustovy-tisk-129988cz>
- [9] Dimatix Materials Printer DMP-2850. *Fujifilmusa* [online]. USA, [cit. 2019-03-13]. Dostupné z: https://www.fujifilmusa.com/products/industrial_inkjet_printheads/deposition-products/dmp-2800/index.html#overview
- [10] BAR-COHEN, Y., S. ROSSET a H. SHEA. Towards fast, reliable, and manufacturable DEAs: miniaturized motor and Rupert the rolling robot. *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*. 2015, (9430), 943009. DOI: 10.1117/12.2085279. Dostupné také z: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.2085279>
- [11] WANG, W., C. SHAN, H. ZHU, F. MA, D. SHEN, X. FAN a K. CHOY. Metal–insulator–semiconductor–insulator–metal structured titanium dioxide ultraviolet photodetector. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010, 43(4). DOI: 10.1088/0022-3727/43/4/045102. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=4/a=045102?key=crossref.d71f75b46ff2bc978dceb73d16f9dd09>
- [12] HUANG, H., Y. XIE, Z. ZHANG, F. ZHANG, Q. XU a Z. WU. Growth and fabrication of sputtered TiO₂ based ultraviolet detectors. *Applied Surface Science*. 2014, 293, 248–254. DOI:

- 10.1016/j.apsusc.2013.12.142. ISSN 01694332. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213024318>
- [13] XING, J., H. WEI, E. GUO a F. YANG. Highly sensitive fast-response UV photodetectors based on epitaxial TiO₂ films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011, 44(37). DOI: 10.1088/0022-3727/44/37/375104. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/44/i=37/a=375104?key=crossref.8ae89d00d3874c82a66bfbe535fe7401>
- [14] KONG, X., C. LIU, W. DONG et al. Metal-semiconductor-metal TiO₂ ultraviolet detectors with Ni electrodes. *Applied Physics Letters*. 2009, 94(12). DOI: 10.1063/1.3103288. ISSN 0003-6951. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3103288>
- [15] ZALESKA, A. Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering* [online]. 2008, 2(3), 157-164 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.2174/187221208786306289. ISSN 18722121. Dostupné z: <http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article>
- [16] ZOU, Y., Y. ZHANG, Y. HU a H. GU. Ultraviolet Detectors Based on Wide Bandgap Semiconductor Nanowire: A Review. *Sensors*. 2018, 18(7). DOI: 10.3390/s18072072. ISSN 1424-8220. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1424-8220/18/7/2072>
- [17] CHINNAMUTHU, P., J. DHAR, A. MONDAL, A. BHATTACHARYYA a N. SINGH. Ultraviolet detection using TiO₂ nanowire array with Ag Schottky contact. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2012, 45(13). DOI: 10.1088/0022-3727/45/13/135102. ISSN 0022-3727. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/45/i=13/a=135102?key=crossref.fcc54cf8c43a163575b4cbbd6b23ab2a>
- [18] HAWKEYE, M., M. TASCHUK a M. BRETT. *Glancing angle deposition of thin films: engineering the nanoscale*. 1. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley, 2014. ISBN 978-1118847565.
- [19] MANGA, K., S. WANG, M. JAISWAL, Q. BAO a K. LOH. High-Gain Graphene-Titanium Oxide Photoconductor Made from Inkjet Printable Ionic Solution. *Advanced Materials*. 2010, 22(46), 5265-5270. DOI: 10.1002/adma.201002939. ISSN 09359648. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201002939>
- [20] VOJÁČEK, A. Polymerové (plastové) solární články - nový směr vývoje. *Automatizace.hw.cz* [online]. Praha, 2008 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: <https://automatizace.hw.cz/polymerove-plastove-solarni-clanky-novy-smer-vyvoje>
- [21] HAN, Y., G. WU, H. LI, M. WANG a H. CHEN. Highly efficient ultraviolet photodetectors based on TiO₂ nanocrystal-polymer composites via wet processing. *Nanotechnology*. 2010, 21(18). DOI: 10.1088/0957-4484/21/18/185708. ISSN 0957-4484. Dostupné také z: <http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=18/a=185708?key=crossref.89dc6f72a470d79720c4a3d2c19aaf08>
- [22] BAI, H., T. SHEN a J. TIAN. An air-stable ultraviolet photodetector based on mesoporous TiO₂/spiro-OMeTAD. *J. Mater. Chem. C*. 2017, 5(40), 10543-10548. DOI: 10.1039/C7TC02787G. ISSN 2050-7526. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TC02787G>
- [23] VIGIL, E., L. PETER, F. FORCADE, J. JENNINGS, B. GONZÁLEZ, H. WANG, L. CURBELO a H. DUNN. An ultraviolet selective photodetector based on a nanocrystalline TiO₂

- photoelectrochemical cell. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2011, 171(2), 87-92. DOI: 10.1016/j.sna.2011.07.005. ISSN 09244247. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424711004201>
- [24] LI, X., C. GAO, H. DUAN, B. LU, X. PAN a E. XIE. Nanocrystalline TiO₂ film based photoelectrochemical cell as self-powered UV-photodetector. *Nano Energy*. 2012, 1(4), 640-645. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.05.003. ISSN 22112855. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211285512001103>
- [25] XIE, Y., L. WEI, Q. LI et al. A high performance quasi-solid-state self-powered UV photodetector based on TiO₂ nanorod arrays. *Nanoscale*. 2014, 6(15). DOI: 10.1039/C4NR01665C. ISSN 2040-3364. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4NR01665C>
- [26] UPOL, Katedra fyzikální chemie: Cyklická voltametrie. *UPOL, Katedra fyzikální chemie* [online]. [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: fch.upol.cz/skripta/pok1/Cyklicka_voltametrie.pdf
- [27] Cyclic Voltammetry. *Chemistry Libretexts* [online]. 2018 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry)
- [28] BAREK, J., F. OPEKAR a K. ŠTULÍK. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-1146-5.
- [29] KARASOVÁ, A. a A. NISTOR. Optická (světelná) mikroskopie. *fchi.vscht.cz* [online] [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8_cFAA.pdf?redirected
- [30] MANDÁT, D. *Optické bezkontaktní topografické metody*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3075-1.
- [31] Optical Profilometry. *Nanoscience* [online]. [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/#how>
- [32] Sheet Resistance and the Calculation of Resistivity or Thickness Relative to Semiconductor Applications. *Four-Point-Probes* [online]. USA [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <http://four-point-probes.com/sheet-resistance-and-the-calculation-of-resistivity-or-thickness-relative-to-semiconductor-applications/>
- [33] Four Point Probe Resistivity Measurements. *PVEDUCATION* [online]. [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/four-point-probe-resistivity-measurements>
- [34] HOLUBOVÁ, R. *Základy reologie a reometrie kapalin*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2014. ISBN 978-80-244-4178-8.
- [35] ČERNÁ, M., P. DZIK a M. VESELÝ. Influence of Initiator and Plasticizer on Photochemical Cross-linking of Methacrylated Poly(vinyl alcohol). *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2012, 25(4), 415-426. DOI: <https://doi.org/10.2494/photopolymer.25.415>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

UV	ultrafialové záření
OH•	hydroxylový radikál
•O ₂ ⁻	superoxidový radikál
h ⁺	díra
e ⁻	elektron
cb	vodivostní pás, conduction band
vb	valenční pás, valence band
dpi	počet bodů na palec, dots per inch
MSM	kov-polovodič-kov, metal-semiconductor-metal
FTO	fluorem dopovaný oxid cíničitý, fluorine doped tin oxide
GLAD	glancing angle deposition
PFH	poly(9,9-dihexylfluoren)
spiro-OMETAD	2,2',7,7'-tetrakis[N,N-di(4-methoxyfenyl)amino]-9,9'-spirobifluoren
PET	polyethylen
PVC	polyvinylchlorid
PVAI	poly(vinyl alkohol)
GMA	glycidylmethakrylát
λ	vlnová délka
h	Planckova konstanta
c	rychlost světla
q	náboj elektronu
η	kvantová účinnost
g	přírůstek fotoproudu
τ	doba života děr
L	vzdálenost mezi elektrodami
U	napětí
μ_n	pohyblivost elektronu
s	vzdálenost mezi hroty čtyřbodové sondy

ρ	měrný odpor
I	proud
R	odpor
t	tloušťka vzorku
τ	tečné napětí
ω	úhlová rychlost
M	moment síly
A	konstanta reometrického přístroje
G	elektrická vodivost